



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

BRUNA LIMA VÉRAS MAIA

AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL DO USO DE SOLVENTES
FÍSICOS EM COLUNAS DE ABSORÇÃO DE ALTA EFICIÊNCIA PARA CAPTURA DE
 CO_2

CAMPINAS

2018

BRUNA LIMA VÉRAS MAIA

AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL DO USO DE SOLVENTES
FÍSICOS EM COLUNAS DE ABSORÇÃO DE ALTA EFICIÊNCIA PARA CAPTURA DE
CO₂

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestra em Engenharia Química.*

*Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel
Coorientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho*

Este exemplar corresponde à versão final da
dissertação defendida pela aluna Bruna Lima
Véras Maia, e orientada pela Prof^a Dr^a Maria
Regina Wolf Maciel.

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 1547224

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca de Área de Engenharia Química e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla – CRB 8/8129

M28a Maia, Bruna Lima Vêras, 1992-
Avaliação termodinâmica computacional do uso de solventes físicos em colunas de absorção de alta eficiência para captura de CO₂ / Bruna Lima Vêras Maia. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.

Coorientador: Rubens Maciel Filho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Gás natural. 2. Processos de separação. 3. Equilíbrio líquido-vapor - Termodinâmica. 4. Absorção - Simulação por computador. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Maciel Filho, Rubens, 1958-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Computational thermodynamic evaluation of the use of physical solvents in high efficiency absorption columns for CO₂ capture

Palavras-chave em ingles:

Natural gas

Separation processes

Liquid-vapor equilibrium - Thermodynamics

Absorption - Computer simulation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Betânia Hoss Lunelli

César Benedito Batistella

Data de defesa: 26-06-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Bruna Lima Vêras Maia e aprovada em 26 de Junho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel (orientadora)
FEQ/UNICAMP

Prof^a Dr^a Betânia Hoss Lunelli
PUC-CAMPINAS

Dr. César Benedito Batistella
LOPCA

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo! Por todo amor e pelas oportunidades que me foram concedidas. Pela sua infinita misericórdia em cada dia, nos momentos em que pedi a sua presença e também naqueles momentos que mesmo sem pedir o Senhor se fez presente olhando por mim.

Ao meu esposo Ezequiel, que suportou 2.226 km de distância durante pouco mais de dois anos. Fez dos meus desafios os seus, e com seu amor e paciência me apoiou em cada etapa durante o tempo em que estamos juntos. Não cabe em palavras a minha gratidão.

Aos meus irmãos, Luiz e Lais, que acreditaram em mim e se mostraram presentes, quando longe ou quando perto, sempre me incentivando a seguir em frente. Aos meus pais, Luiz Carlos (*in memoriam*) e Zuleide, por todo amor e suporte que me foi dado desde tão cedo, me mostrando, entre tantas coisas, a importância da educação. Sem dúvidas, estes foram e são, junto ao meu querido esposo, meus maiores incentivadores, e qualquer título que eu venha a conseguir será tão meu quanto deles também. Mãe, em especial eu te agradeço por em muitos momentos ser o equilíbrio emocional que eu tanto precisei. Todo o meu amor a vocês!

Aos bons amigos que fiz em Campinas... Em especial, sou grata a Isabela, Huang, Camila e Fernanda, por tornarem o pensionato em que morei em um lar e por serem a minha segunda família. À Gabriela, pelo carinho e sua atenção em sempre lembrar de mim. À Nahieh, pela sua bondade e companheirismo que me fizeram sentir que sempre poderia (e posso) contar com a mesma em qualquer circunstância. À Bárbara, que com a sua alegria e espontaneidade tornou muitas das minhas tardes mais alegres. Ao Daniel, que, se mostrando ser um autêntico nordestino de coração, compartilhou comigo saudades da minha terra e momentos tão bons vividos durante minha estadia em Campinas. A todos estes muito obrigada pela amizade!

Aos professores Maria Regina e Rubens Maciel, minha gratidão pela confiança e orientação ao longo de toda a caminhada que culminou na defesa desta dissertação.

Aos colegas do LOPCA e LDPS, pelo compartilhamento de conhecimentos contribuindo assim, de forma fundamental, com o andamento deste projeto. Em especial, agradeço a Júnia por ter sido uma excelente colega de trabalho.

Agradeço a UNICAMP por me acolher como aluna e me conceder a oportunidade de adquirir o título de mestra em engenharia química, e a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

No processo de produção do gás natural é necessário realizar processos de separação que tem por finalidade remover impurezas que o compõe na sua forma bruta. Entre os contaminantes está o dióxido de carbono. Os processos de separação empregados para remoção desse gás ácido são chamados de processos de adoçamento do gás. Em geral, o processo de adoçamento mais usual na indústria petrolífera é o processo de separação por meio de absorção química. Uma limitação importante da absorção química é que este processo é indicado apenas para processamento de gases com baixo teor de CO_2 . Em casos onde a composição de dióxido de carbono no gás natural bruto é alta, é indicado o uso de solventes físicos ou membranas sintéticas. Com a descoberta do pré-sal brasileiro, a produção de gás natural no Brasil tem crescido significativamente. Junto a esta descoberta vieram também os desafios para sua exploração. Entre eles destaca-se o alto teor de dióxido de carbono na composição do gás natural, alcançando valores superiores a 70% da composição molar. Atualmente, para o adoçamento do gás advindo da exploração de águas profundas é empregado o processo de separação por membranas. A separação por absorção física poderia ser aplicada para esta finalidade se não fosse a sua limitação quanto ao tamanho das colunas de absorção. O espaço em plataformas marítimas é limitado e o tamanho reduzido do equipamento é necessário. No entanto, a tecnologia Hige (High Gravity) pode ser empregada para mitigar essa limitação do processo de absorção física. Uma das principais vantagens dessa tecnologia é o tamanho reduzido do equipamento, uma consequência da intensificação do fenômeno de transferência de massa devido à substituição da atuação do campo gravitacional por um campo centrífugo cerca de mil vezes mais intenso que o primeiro. Essa dissertação teve então por objetivo avaliar o uso dessa tecnologia associada à absorção física para captura de dióxido de carbono no gás natural com alto teor de CO_2 em sua composição bruta. Foram realizadas simulações do processo em questão no simulador comercial Aspen Plus® com adoção de três solventes físicos diferentes: Dimetil Éter de Polietileno Glicol (DEPG); Carbonato de Propileno (PC); e N-Metil-2-Pirrolidona (NMP). Para isso, foi necessário implementar no simulador sub-rotinas para os cálculos de transferência de massa de uma RPB para os sistemas em questão e realizar um estudo termodinâmico a fim de averiguar quais modelos termodinâmicos poderiam ser adotados nas simulações de cada sistema solvente/gás. Foram feitas, ainda, análises de sensibilidade que permitiram verificar o comportamento de cada sistema com relação a variações da temperatura e pressão do processo. Os resultados mostraram que a escolha do modelo termodinâmico não é trivial. O modelo termodinâmico a ser adotado para modelagem

do processo dependerá do solvente a ser utilizado na absorção física como também das condições de operação adotadas. Verificou-se também que o solvente DEPG teve destaque entre os demais solventes por necessitar de menos volume para adoçar a corrente hipotética de gás natural até um teor de dióxido de carbono aceitável pelas normas regulamentadoras. Com as análises de sensibilidade constatou-se que os comportamentos dos sistemas avaliados seguem as tendências esperadas na literatura, o que afirma a adaptação realizada no simulador como metodologia para simular uma coluna da tecnologia Hige.

Palavras-chaves: Gás natural; Adoçamento do gás natural; Hige; Aspen Plus®; Estudo termodinâmico.

ABSTRACT

In the production of natural gas it is necessary to carry out separation processes whose purpose is to remove impurities that compose the natural gas in its crude form. Carbon dioxide is one of these contaminants, and the separation processes employed to remove this acid gas are called gas sweetening processes. Generally, chemical absorption is the most usual sweetening process in the oil industry. An important limitation of chemical absorption is that this process is only indicated for the processing of gases with low CO₂ content. In cases where the composition of carbon dioxide in crude natural gas is high, the use of physical solvents or synthetic membranes is indicated. With the discovery of the Brazilian pre-salt, the production of natural gas in Brazil has grown significantly. Alongside this discovery came the challenges for its exploitation. Among the challenges is the high carbon dioxide content in the composition of natural gas, reaching values higher than 70% of the molar fraction. Currently, for the sweetening of the gas coming from deep water exploration, the process of membrane separation is used. The separation by physical absorption could be applied for this purpose, but the sizes of the absorption columns limit its applicability. Space on offshore platforms is limited and small size of equipment is required. However, Hige (High Gravity) technology can be employed to mitigate this limitation of the physical absorption process. One of the main advantages of this technology is the reduced size of the equipment, a consequence of the intensification of the mass transfer phenomenon due to the substitution of the action of the gravitational field by a centrifugal field about a thousand times more intense than the first one. The objective of this project was to evaluate the use of this technology associated with physical absorption to capture carbon dioxide. Simulations were performed in the Aspen Plus® commercial simulator of the process in question with the adoption of three different physical solvents: Dimethyl Ether of Polyethylene Glycol (DEPG), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), and Propylene Carbonate (PC). For this, it was necessary to implement subroutines in the simulator for mass transfer calculations of a RPB for the systems in question and to perform a thermodynamic study in order to determine which thermodynamic models could be adopted in the simulations of each solvent/gas system. Sensitivity analyses were performed to verify the behavior of each system in relation to temperature and process pressure variation. The results showed that the choice of the thermodynamic model is not trivial. The thermodynamic model to be adopted for modeling the process will depend on the solvent to be used in the physical absorption as well as on the operating conditions adopted. It was also found that solvent DEPG was highlighted among the other solvents because it

requires less volume to sweeten the hypothetical current of natural gas up to an acceptable carbon dioxide content by regulatory standards. With the sensitivity analyzes it was verified that the behaviors of the evaluated systems follow the expected trends in the literature, which affirms the adaptation carried out in the simulator as a methodology to simulate a column of the Hige technology.

Keywords: Natural gas; Sweetening process; Hige; Aspen Plus®; Thermodynamic study.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção média diária de gás natural da PETROBRAS: média anual de 2011 a 2015 e mensal em 2016 (Ministério de Minas e Energia, 2016)	32
Figura 2. Equipamentos industriais – diferentes configurações de colunas para processo de absorção e esgotamento: a) Coluna de pratos; b) Coluna de recheio; c) Coluna de pulverização; d) Coluna de bolhas. (Adaptado de Seader et al., 2006)	34
Figura 3. Fórmula estrutural do DEPG.....	36
Figura 4. Fórmula estrutural do Carbonato de Propileno	37
Figura 5. Fórmula estrutural do n-metil-2-pirrolidona	38
Figura 6. Configuração simplificada de uma típica coluna RPB (Adaptado de Chen <i>et al.</i> , 2008).....	42
Figura 7. Modelagem de não equilíbrio para um estágio hipotético E	44
Figura 8. Analogia geométrica entre uma coluna da tecnologia HIGEE e uma coluna convencional, onde D_c e h_c correspondem, respectivamente, ao diâmetro e altura do recheio da coluna convencional, enquanto que h_r corresponde a altura do recheio rotativo (Prada, 2012).....	49
Figura 9. Correlação para o cálculo de transferência de massa na fase líquida no formato da expressão adotada na modelagem do simulador Aspen Plus®	55
Figura 10. A influência do parâmetro de interação binário k_{12} nos cálculos de equilíbrio a partir da equação de estado Peng Robinson para o sistema 2,2,4-trimetil-pentane (1) + tolueno (2) a 60°C (Adaptado de Private e Jaubert, 2012).....	67
Figura 11. Comparação entre os dados experimentais retirados de Rayer et al. (2012) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão para o par DEPG/CO ₂ às temperaturas de (a) 313,15 K, e (b) 323,15 K.....	76
Figura 12. Comparação entre os dados experimentais retirados de Rayer et al. (2012) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão para o par DEPG/C1 à temperatura de 298,15 K	78
Figura 13. Comparação entre os dados experimentais retirados de Mantor et al. (2012) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão linear para o par PC/CO ₂ a temperaturas de (a) 300 K, e (b) 311 K.....	81

Figura 14. Comparação entre os dados experimentais retirados de Jou et al. (2015) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão linear para o par PC/C1 às temperaturas de (a) 273,15 K e (b) 298,15 K.....	82
Figura 15. Comparação entre os dados experimentais retirados de Rajasingam et al. (2004) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão linear para o par NMP/CO ₂ à temperatura de 298 K.....	85
Figura 16. Comparação entre os dados experimentais retirados de Henni et al. (2006) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão linear para o par NMP/C2 à temperatura de 298 K	86
Figura 17. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema DEPG/CO ₂ a 313,15 K.....	88
Figura 18. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema DEPG–CO ₂ a 323,15 K	89
Figura 19. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema PC – CO ₂ a 300 K.....	90
Figura 20. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema PC – CO ₂ a 311 K.....	91
Figura 21. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema NMP–CO ₂ a 298,2 K.....	92
Figura 22. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema NMP–CO ₂ a 308,2 K.....	93
Figura 23. Vazões dos solventes DEPG, PC, e NMP na alimentação do processo para, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 22, obter-se uma fração molar de CO ₂ no gás natural tratado igual a 0,03	104
Figura 24. Fração molar de CO ₂ no gás de saída em função da temperatura de alimentação do solvente – Solvente DEPG e modelo PC-SAFT	107
Figura 25. Vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente DEPG em função da temperatura de alimentação do solvente – Modelo PC-SAFT	107
Figura 26. Fração molar de CO ₂ no gás de saída em função da pressão – Solvente DEPG e modelo PC-SAFT	109

Figura 27. Vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente DEPG em função da pressão – Modelo PC-SAFT	109
Figura 28. Fração molar de CO ₂ no gás de saída em função da temperatura – Solvente PC e modelos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE.....	111
Figura 29. Vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente PC em função da temperatura – Modelo PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE.....	112
Figura 30. Fração molar de CO ₂ no gás de saída em função da pressão – Solvente PC e modelo PC-SAFT	113
Figura 31. Vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente PC em função da pressão – Solvente PC e modelo PC-SAFT.....	114
Figura 32. Fração molar de CO ₂ no gás de saída em função da temperatura – Solvente NMP e modelo RK-SOAVE.....	115
Figura 33. Vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente NMP em função da temperatura – Modelo RK-SOAVE.....	115
Figura 34. Fração molar de CO ₂ no gás de saída em função da pressão – Solvente NMP....	117
Figura 35. Vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente NMP em função da pressão.....	117
Figura 36. Razão Líquido/Gás em função da temperatura do solvente na alimentação para uma fração molar de CO ₂ no gás de saída igual a 0,03.	119
Figura 37. Razão Líquido/Gás em função da pressão de operação da coluna para uma fração molar de CO ₂ no gás de saída igual a 0,03	121
Figura 38. Exemplo da inserção das informações no subitem <i>Setup</i> , referente ao item <i>Regression</i>	138
Figura 39. Exemplo da inserção das informações no subitem <i>Parameters</i> , referente ao item <i>Regression</i>	140
Figura 40. Informações do subitem <i>Algorithm</i> , referente ao item <i>Regression</i>	140
Figura 41. Tipos de recheios randômicos (Seader et al., 2006).....	141
Figura 42. Tipos de recheios estruturados (Seader et al., 2006).....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição (% molar) do gás natural recebido pela <i>Union Gas</i> (Union Gas Limited)	27
Tabela 2. Composição (% volume) do gás extraído em diferentes regiões (Abreu e Martinez, 1999 apud Fioreze et al, 2013)	28
Tabela 3. Composição do gás natural em % molar (Thomas, 2004).....	28
Tabela 4. Composição das impurezas presentes nos poços dos Estados Unidos e as especificações que devem se atendidas para comercialização (Adaptado de Baker e Lokhandwala, 2008)	29
Tabela 5. Solubilidade relativa de vários gases com relação ao dióxido de carbono nos solventes DEPG, PC, e NMP (Adaptado de Bucklin e Schendel, 1984)	38
Tabela 6. Equações referentes à modelagem de não equilíbrio para um estágio hipotético <i>E</i> .	45
Tabela 7. Correlações de transferência de massa para colunas de recheio rotativo	49
Tabela 8. Correlações adotadas para os cálculos dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida e na fase gasosa	54
Tabela 9. Equações para o cálculo do parâmetro de interação binário para os modelos PC-SAFT, PENG-ROB e RK-SOAVE em função da temperatura (K)	68
Tabela 10. Pares do tipo <i>solvente (DEPG) / componente do gás (CO₂, C1, C2, C3 ou C4)</i> cujos parâmetros de interação binários (k_{ij}) podem ser encontrados ou estão ausentes no banco de dados do simulador; Onde: C1 = Metano, C2 = Etano, C3 = Propano, e C4 = Butano.	74
Tabela 11. Parâmetros de interação binários determinados para o par DEPG/CO ₂ referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE.....	75
Tabela 12. Parâmetros de interação binários determinados para o par DEPG/C1 referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE.....	77
Tabela 13. Pares do tipo <i>solvente (PC) + componente do gás (CO₂, C1, C2, C3, ou C4)</i> cujos parâmetros de interação binários (k_{ij}) podem ser encontrados ou estão ausentes no banco de dados do simulador; Onde: C1 = Metano, C2 = Etano, C3 = Propano, e C4 = Butano.	79
Tabela 14. Parâmetros de interação binários determinados para o par PC/CO ₂ referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE.....	79
Tabela 15. Parâmetros de interação binários determinados para o par PC/C1 referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE.	81

Tabela 16. Pares do tipo <i>solvente (NMP) + componente do gás (CO₂, C1, C2, C3 ou C4)</i> cujos parâmetros de interação binários (k_{ij}) podem ser encontrados ou estão ausentes no banco de dados do simulador; Onde: C1 = Metano, C2 = Etano, C3 = Propano, e C4 = Butano.	83
Tabela 17. Parâmetros de interação binários determinados para o par NMP/CO ₂ referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE	84
Tabela 18. Parâmetros de interação binários determinados para o par NMP/C2 referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE	85
Tabela 19. Pressão e Temperatura crítica dos componentes puros que formam a mistura gasosa hipotética.....	95
Tabela 20. Fração molar dos componentes presentes na mistura gasosa hipotética.	96
Tabela 21. Propriedades críticas da mistura gasosa na alimentação do processo	96
Tabela 22. Condições de operação e especificações da coluna do tipo HIGEE para o processo em questão	97
Tabela 23. Vazões do solvente DEPG na alimentação do processo obtidas para diferentes modelos termodinâmicos.....	99
Tabela 24. Percentual de absorção dos hidrocarbonetos sendo DEPG o solvente adotado	99
Tabela 25. Vazões do solvente PC na alimentação do processo para diferentes modelos termodinâmicos	100
Tabela 26. Percentual de absorção dos hidrocarbonetos sendo o PC o solvente adotado	101
Tabela 27. Vazões do solvente NMP na alimentação do processo para diferentes modelos termodinâmicos	102
Tabela 28. Percentual de absorção dos hidrocarbonetos sendo o NMP o solvente empregado – Modelos termodinâmicos adotados: PC-SAFT e RK-SOAVE	103
Tabela 29. Modelos pré-selecionados para cada solvente	103
Tabela 30. Parâmetros avaliados: Temperatura do solvente na alimentação e Pressão de operação da coluna	105
Tabela 31. Fração molar de CO ₂ no gás doce e vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente DEPG para diferentes valores de Temperatura	106
Tabela 32. Fração molar de CO ₂ no gás doce e vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente DEPG para diferentes valores de Pressão.....	108
Tabela 33. Fração molar de CO ₂ no gás doce e vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente PC para os diferentes modelos termodinâmicos e valores de Temperatura	110
Tabela 34. Fração molar de CO ₂ no gás doce e vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente PC para diferentes valores de Pressão	113

Tabela 35. Fração molar de CO ₂ no gás doce e vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente NMP para diferentes valores de Temperatura - Modelo RK-SOAVE	114
Tabela 36. Fração molar de CO ₂ no gás doce e vazão molar de CO ₂ absorvido pelo solvente NMP para diferentes valores de Pressão	116
Tabela 37. Vazões de entrada dos solventes em função da temperatura de alimentação destes para obtenção de uma fração molar de CO ₂ igual a 0,03	118
Tabela 38. Diferença percentual com relação a vazão quando a temperatura da alimentação do solvente é igual 25°C.....	118
Tabela 39. Vazões de entrada dos solventes em função da pressão de operação da coluna RPB para obtenção de uma fração molar de CO ₂ igual a 0,03.....	120
Tabela 40. Diferença percentual com relação a vazão quando a pressão de operação da coluna RPB é igual 70 bar.....	120
Tabela 42. Nomenclatura dos parâmetros de interação binários referentes as cada modelo termodinâmico no simulador comercial Aspen Plus®	139
Tabela 41. Propriedades termofísicas dos solventes DEPG, PC e NMP.....	142

LISTA DE SIMBOLOS

LETRAS LATINAS

a'_p	Área superficial das partículas de recheio com 2 mm de diâmetro por unidade de volume da partícula (1/m)
a	Área total da interface entre as fases líquida e vapor no recheio (m ²)
a_t	Área superficial específica total do recheio (m ² /m ³)
A_t	Área de secção transversal ao fluxo do recheio
a_w	Área superficial molhada do recheio (m ² /m ³)
D_G	Coeficiente de difusividade do gás (m ² /s)
D_G'	Coeficiente de difusividade do gás (m ² /h)
D_L	Coeficiente de difusividade do líquido (m ² /s)
D_L'	Coeficiente de difusividade do líquido (m ² /h)
d_p	Diâmetro do poro do recheio (m)
D_p	Tamanho nominal do recheio (m)
F	Vazão molar de alimentação
g	Aceleração da gravidade (m/s ²)
G	Fluxo mássico da fase gasosa (kg/m ² s)
G'	Fluxo mássico da fase gasosa (kg/m ² h)
g_c	Aceleração centrífuga (m/s ²)
H	Entalpia
h_p	Altura do da seção de recheio
k_G	Coeficiente de transferência de massa da fase gasosa (m/s)
k_{ij}	Parâmetro termodinâmico de iteração binário
k_L	Coeficiente de transferência de massa da fase líquida (m/s)
L	Fluxo mássico da fase líquida (kg/m ² s)
L'	Fluxo mássico da fase líquida (kg/m ² h)
N	Fluxo molar

P_c	Pressão crítica
Q	Calor
q	Fluxo molar de calor
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura de referência
ν_L	Viscosidade cinemática do líquido (m ² /s)
ν_G	Viscosidade cinemática do gás (m ² /s)
V_i	Volume equivalente ao raio interno do recheio ($V_i = \pi r_i^2 \cdot altura\ do\ recheio$) (m ³)
V_o	Volume equivalente ao espaço entre os raios externos do recheio e da carcaça ($V_o = \pi(r_s^2 - r_o^2) \cdot altura\ da\ carcaça$) (m ³)
V_m	Volume molar
V_t	Volume total da RPB ($V_t = \pi r_s^2 \cdot altura\ da\ carcaça$) (m ³)
x	Fração molar da fase líquida
y	Fração molar da fase gasosa
ρ_G	Massa específica do gás (kg/m ³)

LETRAS GREGAS

μ_G	Viscosidade dinâmica do gás (kg/m.h)
μ_L	Viscosidade dinâmica do líquido (kg/m.h)
ρ_L	Massa específica do líquido (kg/m ³)
σ	Tensão superficial (kg/s ²)
σ_c	Tensão superficial crítica do recheio (kg/s ²)
σ_w	Tensão superficial da água (kg/s ²)
ω	Fator acêntrico

SUPER-ESCRITOS E SUB-ESCRITOS

<i>E</i>	Estágio hipotético
<i>f</i>	Fase hipotética
<i>G</i>	Fase gasosa
<i>i</i>	Componente i
<i>I</i>	Interface gás-líquido ou líquido-vapor
<i>j</i>	Componente j
<i>L</i>	Fase líquida
<i>V</i>	Fase vapor

NÚMEROS ADIMENSIONAIS

<i>Gr</i>	Número de Grashof
<i>Re</i>	Número de Reynolds
<i>Sc</i>	Número de Schmidt
<i>We</i>	Número de Weber

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO	22
1.1 Introdução	22
1.2 Objetivos	24
1.2.1 Objetivo Geral	24
1.2.2 Objetivos Específicos	24
1.3 Principais contribuições deste trabalho	24
1.4 Apresentação da dissertação	25
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1 Gás natural	27
2.2 Processo de adoçamento do gás natural – Captura de dióxido de carbono	29
2.3 Processos de intensificação: colunas de recheio rotativo	41
2.4 Modelagem de uma coluna de recheio rotativo para processo de absorção física	43
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA	52
3.1 Estabelecimento de uma coluna de recheio rotativo – RPB no simulador ASPEN PLUS ®	52
3.1.1 Adaptação da modelagem do simulador ASPEN PLUS®	53
3.1.1.1 Elaboração do algoritmo da sub-rotina para cálculo dos coeficientes de transferência de massa para uma RPB	54
3.1.1.2 Inserção da sub-rotina no simulador Aspen Plus®	55
3.1.1.3 Metodologia para execução da simulação de uma RPB no simulador ASPEN PLUS®	57
3.2 Avaliação dos modelos termodinâmicos	59
3.2.1 Modelos termodinâmicos avaliados	60
3.2.1.1 RK-SOAVE	61
3.2.1.2 PENG-ROB	62
3.2.1.3 PSRK	63
3.2.1.4 PC-SAFT	64
3.2.2 Obtenção dos parâmetros de interação binário	66
3.2.3 Análise comparativa entre os diferentes modelos termodinâmicos	69

3.3	Estudo quanto ao uso de diferentes solventes para captura de CO ₂ por meio do processo de absorção física em colunas de recheio rotativo.....	71
3.3.1	Caracterização do estado da corrente gasosa no processo	71
3.3.2	Simulações quanto à captura de CO ₂ por meio de absorção física em colunas do tipo RPB.....	72
3.3.3	Análises de Sensibilidade	72
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		73
4.1	Avaliação dos modelos termodinâmicos	73
4.1.1	Obtenção dos parâmetros de interação binários.....	73
4.1.1.1	Determinação dos parâmetros de interação binários para o solvente DEPG.....	74
4.1.1.1.1	Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par DEPG/CO ₂	74
4.1.1.1.2	Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par DEPG/C1.....	77
4.1.1.2	Determinação dos parâmetros de interação binários para o solvente PC	78
4.1.1.2.1	Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par PC/CO ₂	79
4.1.1.2.2	Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par PC/C1	81
4.1.1.3	Determinação dos parâmetros de interação binários para o solvente NMP	83
4.1.1.3.1	Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par NMP/CO ₂	84
4.1.1.3.2	Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par NMP/C2	85
4.1.1.4	Conclusões quanto à obtenção dos parâmetros de interação binários	86
4.1.2	Análise comparativa entre os diferentes modelos termodinâmicos	87
4.1.2.1	Avaliação dos modelos termodinâmicos para o sistema DEPG/CO ₂	87
4.1.2.2	Avaliação dos modelos termodinâmicos para o sistema PC/CO ₂	89
4.1.2.3	Avaliação dos modelos termodinâmicos para o sistema NMP/CO ₂	91
4.1.3	Conclusões quanto à avaliação preliminar dos modelos termodinâmicos	94

4.2	Estudo quanto ao uso de diferentes solventes para captura de CO ₂ por meio do processo de absorção física em colunas de recheio rotativo.....	95
4.2.1	Caracterização do estado físico das correntes na alimentação do processo.....	95
4.2.2	Simulações quanto à captura de CO ₂ por meio de absorção física em coluna de recheio rotativo	97
4.2.2.1	Avaliação quanto à adoção do DEPG como solvente físico	99
4.2.2.2	Avaliação quanto à adoção do PC como solvente físico	100
4.2.2.3	Avaliação quanto à adoção do NMP como solvente físico	101
4.2.2.4	Conclusões quanto as simulações da captura de CO ₂ por meio de absorção física em coluna de recheio rotativo.....	103
4.2.3	Análises de Sensibilidade	105
4.2.3.1	Análise de sensibilidade quanto a fração de CO ₂ no gás de saída.....	105
4.2.3.1.1	Análise para o sistema com o solvente DEPG.....	105
4.2.3.1.1.1	Análise de sensibilidade quanto à variação da Temperatura .	105
4.2.3.1.1.2	Análise de sensibilidade quanto a variação da Pressão	108
4.2.3.1.2	Análises para o sistema com o solvente PC	110
4.2.3.1.2.1	Análise de sensibilidade quanto à variação da Temperatura .	110
4.2.3.1.2.2	Análise de sensibilidade quanto à variação da Pressão	112
4.2.3.1.3	Análises para o sistema com o solvente NMP	114
4.2.3.1.3.1	Análise de sensibilidade quanto à variação da Temperatura .	114
4.2.3.1.3.2	Análise de sensibilidade quanto à variação de Pressão	116
4.2.3.2	Análise de sensibilidade quanto à razão L/G.....	117
4.2.3.2.1	Análise de sensibilidade quanto à variação de Temperatura	117
4.2.3.2.2	Análise de sensibilidade quanto a variação da Pressão.....	120
4.2.3.3	Conclusões quanto às análises de sensibilidade para os diferentes solventes	121
	CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	123
	REFERÊNCIAS	125
	APÊNDICE A.....	131
	APÊNDICE B.....	138
	ANEXO I.....	141
	ANEXO II.....	142

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

1.1 Introdução

O gás natural tem se afirmado como um importante combustível no cenário energético mundial. Vantagens com relação às demais formas de combustíveis fósseis, óleo e carvão, têm tornado esse gás essencial em setores industriais ou para uso direto da sociedade. A obtenção do gás natural se dá por meio de exploração em poços terrestres ou marítimos.

A composição ideal do gás natural, como produto final, seria aquela onde o gás é composto apenas por hidrocarbonetos. No entanto, uma série de contaminantes faz parte da sua composição na forma bruta. Sendo assim, após ser extraído dos poços de exploração, o gás natural deve ser direcionado para uma série de processos que o deixará livre desses contaminantes.

Dentre os contaminantes do gás natural estão os gases ácidos, CO_2 e H_2S . A composição desses gases ácidos, assim como dos demais contaminantes, varia de poço para poço. Há casos onde a presença de CO_2 é mais significativa, e outros onde a presença de H_2S é mais relevante. Os processos de separação voltados à remoção dos gases ácidos das correntes de gás natural são chamados de processos de adoçamento do gás, e o processo de adoçamento mais usual é a separação por meio de absorção química. Esse processo é ideal para remoção de gases ácidos quando a composição dos mesmos no gás a ser tratado é baixa, situação mais comum dentro da indústria petroleira. No entanto, uma atenção tem sido dada aos casos de exploração onde o gás natural advindo do poço tem em sua composição alto teor de dióxido de carbono. Um exemplo deste último são os poços *offshore* do pré-sal brasileiro.

Junto ao fato de se ter descoberto uma jazida de petróleo e gás de grande dimensão abaixo da camada de sal da região litorânea brasileira, também vieram os desafios para sua exploração. Dentre eles está o fato do gás natural possuir alto teor de dióxido de carbono podendo alcançar valores superiores a 70% da composição molar. O processo de adoçamento utilizado usualmente pela indústria petroleira, absorção química, não pode ser aplicado no gás do pré-sal devido à alta quantidade de CO_2 na composição do gás. Sendo assim, o processo de adoçamento utilizado atualmente para tratar o gás advindo dos poços do pré-sal é a separação por membranas. A principal vantagem desse processo é o tamanho compacto do equipamento, algo primordial tendo em vista que nas plataformas marítimas o espaço é limitado e os equipamentos devem possuir, sempre que possível, um tamanho reduzido. O processo de separação por absorção física também poderia ser aplicado para esta

finalidade. No entanto, o tamanho de colunas de absorção é bem maior que os equipamentos de membranas, o que tornam a instalação deste último preferível ao primeiro.

Uma tecnologia que vem ganhando visibilidade e a atenção dos pesquisadores é a Tecnologia *High Gravity* (Higee). A tecnologia Higee vem a contribuir com os chamados processos de intensificação. O princípio fundamental dessa tecnologia é desenvolver equipamentos em que a ação do campo gravitacional seja substituída pela ação de um campo centrífugo cerca de mil vezes maior que o primeiro. Essa proposta da tecnologia Higee permite, dentre outras coisas, a intensificação do fenômeno de transferência de massa, e tem como vantagem principal reduções significativas nos tamanhos dos equipamentos.

Pensando, então, nessa vantagem da tecnologia Higee, o presente trabalho teve por finalidade explorar, em um estudo inicial, o uso dessa tecnologia associada ao processo de absorção física para captura do dióxido de carbono numa corrente hipotética de gás natural com alto teor de CO₂. Tendo em vista que, utilizando uma coluna de recheio rotativo (*Rotating Packed Bed* – RPB), tipo de coluna da tecnologia Higee, o emprego do processo de absorção física nas plataformas marítimas para tratamento do gás natural poderia ser revisto.

Para tal, realizou-se simulações do processo de absorção física de dióxido de carbono em uma coluna de recheio rotativo no simulador comercial Aspen Plus®, e estudou-se a adoção de três solventes orgânicos diferentes: Dimetil Éter de Polietileno Glicol (DEPG); Carbonato de Propileno (PC); e N-Metil-2-Pirrolidona (NMP). Para que as simulações fossem realizadas, implementou-se ainda no simulador Aspen Plus® sub-rotinas voltadas aos cálculos de transferência de massa numa RPB de modo a adaptar o mesmo para esta finalidade, e fez-se um estudo termodinâmico voltado à escolha dos modelos termodinâmicos que pudessem ser empregados nas simulações dos sistemas estudados.

O presente trabalho vem então a contribuir com a literatura de modo a suprir a ausência de estudos que investiguem o uso de solventes físicos no adoçamento do gás natural advindo de poços *offshore* tendo como equipamento absorvedor uma coluna de recheio rotativo. Vale ressaltar também a importância da metodologia aqui proposta para o estudo termodinâmico, o qual averigua a escolha dos modelos termodinâmicos para simulação dos sistemas estudados neste projeto, tendo em vista que não foi encontrado na literatura trabalhos que avaliem de forma comparativa a escolha do modelo termodinâmico para o grupo de solventes aqui adotados (DEPG, NMP e PC).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo geral avaliar o potencial do uso dos solventes físicos DEPG, NMP e PC em uma coluna de absorção de alta eficiência (RPB) para aplicabilidade no processo de adoçamento do gás natural quando o mesmo possui altas concentrações de dióxido de carbono. Para tal, foi realizado um estudo através de simulação computacional utilizando o simulador comercial *Aspen Plus®*.

1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Implementar uma coluna de recheio rotativo (*Rotating Packed Bed* – RPB) no simulador comercial *Aspen Plus®* por meio da inserção de sub-rotinas direcionadas aos cálculos de transferência de massa;
- b) Selecionar os modelos termodinâmicos ideais para simular o uso de DEPG, NMP e PC como solventes físicos num processo de absorção de dióxido de carbono;
- c) Simular o processo de captura de CO₂ presente em uma corrente hipotética de gás natural por meio do processo de absorção física em coluna de recheio rotativo no simulador comercial *Aspen Plus®*, adotando como solventes o DEPG, NMP e PC;
- d) Realizar um estudo da solubilidade do dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves nos solventes DEPG, NMP e PC, e, por meio de análises de sensibilidade, averiguar a influência de variáveis termodinâmicas (pressão e temperatura) na solubilidade do dióxido de carbono nestes solventes como também na razão L/G.

1.3 Principais contribuições deste trabalho

Tendo em vista a alta concentração molar de CO₂ no gás natural advindo do pré-sal brasileiro, este trabalho teve por objetivo principal realizar um estudo inicial em busca de uma alternativa para o adoçamento deste gás de exploração.

Avaliou-se então o uso de solventes físicos para captura do dióxido de carbono adotando, como equipamento absorvedor, uma coluna do tipo RPB (*Rotating Packed Bed*), coluna de recheio rotativo. Por meio de um estudo termodinâmico e computacional foi verificado o comportamento de três solventes físicos no processo de absorção de CO₂ para mistura gasosa hipotética com condições semelhantes as do gás natural do pré-sal, e constatou-se, com a metodologia empregada neste trabalho, o potencial do uso do solvente orgânico Dimetil Éter de Polietileno Glicol (DEPG) para este fim, destacando-se entre os

demais solventes estudados (Carbonato de Propileno (PC) e N-Metil-2-Pirrolidona (NMP)) por apresentar, entre outros fatores, uma razão L/G inferior aos demais. Vale ressaltar que este é um estudo inicial e servirá de norte para trabalhos futuros que poderão afirmar o potencial deste solvente associado ao uso de uma coluna RPB para adoçamento do gás natural com elevada concentração molar de dióxido de carbono.

Além do objetivo principal deste trabalho, a presente dissertação vem a contribuir com a literatura apresentando um estudo termodinâmico detalhado do comportamento dos solventes físicos aqui estudados num processo de captura de dióxido de carbono, utilizando como ferramenta auxiliar o simulador comercial Aspen Plus®.

1.4 Apresentação da dissertação

Esta dissertação se apresenta em cinco capítulos. O primeiro capítulo apresenta a introdução e objetivos do trabalho, como também, de forma sucinta, as principais contribuições do mesmo e apresentação da abordagem de cada capítulo que compõe o corpo da dissertação. Em seguida, no segundo capítulo, é apresentada uma revisão da literatura a qual aborda os principais temas e conceitos importantes para auxiliar no entendimento do trabalho.

Após a revisão da literatura, no terceiro capítulo é apresentado, em três itens, a metodologia empregada para construção do presente trabalho. O primeiro item aborda a metodologia adotada para o estabelecimento de uma coluna de recheio rotativo no simulador comercial Aspen Plus®, tendo em vista a ausência de módulos específicos para simulação deste tipo de equipamento no simulador. O segundo item apresenta como foi realizada a avaliação dos modelos termodinâmicos presentes no simulador para que, ao fim, pudesse ser feita uma seleção adequada dos modelos que poderiam ser adotados nas simulações dos sistemas estudados neste trabalho. E, uma vez feita a adaptação para simulação de uma RPB no simulador adotado e tendo feita a avaliação dos modelos termodinâmicos, o terceiro item traz um estudo voltado à avaliação do uso de diferentes solventes físicos no processo de adoçamento do gás natural em colunas do tipo RPB.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos e as discussões. De um total de dois itens, o primeiro traz em detalhes todo o estudo termodinâmico realizado, desde a obtenção de parâmetros de interação binários, passo importante para o seguimento do trabalho, até a análise comparativa entre os diferentes modelos termodinâmicos, onde foi possível realizar uma pré-seleção entre os modelos estudados. Os modelos selecionados no

primeiro item são adotados para simulações realizadas no segundo item. Com os dados obtidos nestas simulações, foi possível avaliar o comportamento dos sistemas associados a cada solvente na captura de CO₂ em uma coluna de recheio rotativo.

O quinto e último capítulo traz as conclusões deste trabalho como também são propostas sugestões de trabalhos futuros.

Após o capítulo cinco, são apresentados as referências adotadas para elaboração do presente trabalho, como também anexos e apêndices complementares a dissertação.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Gás natural

Os combustíveis fósseis podem ser encontrados nos três estados da matéria: sólido – carvão mineral; líquido – óleo; e gasoso – gás natural. A forma física determina o mercado para cada tipo de combustível fóssil, pois as diferentes características físicas implicam em diferentes cadeias de suprimentos, desde os recursos iniciais utilizados para extração e produção até o transporte do produto final, conservação do mesmo e venda aos clientes (Moniz, Jacoby e Meggs, 2011).

Se comparado às demais formas de combustível fóssil, o gás natural possui algumas vantagens notáveis. Em sua composição possui a menor quantidade de carbono com relação aos demais combustíveis, e, por consequência, emite menos dióxido de carbono por unidade de energia gerada, além da baixa emissão de dióxidos de enxofre e material particulado. Sousa (2012) cita outras vantagens: segurança quanto ao manuseio devido aos limites de inflamabilidade e densidade inferior ao do ar; bom rendimento térmico; e facilidade quanto ao controle e regulação da combustão em equipamentos. As vantagens atreladas às características do gás natural fizeram com que este gás adentrasse em muitos mercados, tais como o de aquecimento doméstico e comercial, matéria prima para múltiplos processos industriais e na geração de energia elétrica (Moniz, Jacoby e Meggs, 2011).

O gás natural é uma mistura complexa, incolor, inodora, insípida, sem forma e mais leve que o ar. Esse gás é formado por hidrocarbonetos, principalmente por metano (CH_4), e pode possuir quantidades significativas de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e pentano (C_5H_{12}), bem como vestígios de hidrocarbonetos mais pesados. Também é constituído por não hidrocarbonetos tais como o nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), sulfato de hidrogênio (H_2S) e outros componentes de enxofre, como mercaptanos, sulfetos de carbonila (COS) e dissulfeto de carbono (CS_2), argônio, hélio, e entre outros compostos (Mokhatab e Poe, 2012a). Na literatura aberta é possível encontrar uma série de dados que apresentam a composição do gás natural em diferentes regiões do mundo. As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam algumas das variadas composições de gás natural.

Tabela 1. Composição (% molar) do gás natural recebido pela *Union Gas* (Union Gas Limited)

Componente	Composição típica	Intervalo de composição comum
------------	-------------------	-------------------------------

CH ₄	93,9%	87 - 97%
C ₂ H ₆	4,2%	1,5 - 9%
C ₃ H ₈	0,3%	0,1 – 1,5%
i-C ₄ H ₁₀	0,03%	0,01 – 0,3%
n-C ₄ H ₁₀	0,03%	0,01 – 0,3%
i- C ₅ H ₁₂	0,01%	traços – 0,04%
n- C ₅ H ₁₂	0,01%	traços – 0,04%
C ₆ H ₁₄ +	0,01%	traços – 0,06%
N ₂	1,0%	0,2 – 5,5%
CO ₂	0,5%	0,05 – 1,0%
O ₂	0,01%	traços – 0,1%
H ₂	traços	traços – 0,02%

Tabela 2. Composição (% volume) do gás extraído em diferentes regiões (Abreu e Martinez, 1999 apud Fioreze et al, 2013)

Componentes	Bacia de Campos (Brasil)	Guamaré (Brasil)	Bolívia
CH ₄	89,4%	88,5%	90,7%
C ₂ H ₆	6,7%	11,0%	6,1%
C ₃ H ₈	2,2%	0,4%	1,2%
C ₄ H ₁₀ +	0,5%	Não detectado	Não detectado
N ₂	0,8%	3,2%	1,4
CO ₂	0,3%	2,0%	0,5%
H ₂ S	traços	traços	traços

Tabela 3. Composição do gás natural em % molar (Thomas, 2004)

Componente	Campos de gás natural	Gás natural liberado do óleo
CH ₄	70 – 98%	45 – 92%
C ₂ H ₆	1 – 10%	4 – 21%
C ₃ H ₈	Traços – 5%	1 – 15%
C ₄ H ₁₀	Traços – 2%	0,5 – 2%
C ₅ H ₁₂	Traços – 1%	Traços – 3%
C ₆ H ₁₄	Traços – 0,5%	Traços – 2%

$C_7H_{16} +$	Traços – 0,5%	Traços – 1,5%
N_2	Traços – 15%	Traços – 10%
CO_2	Traços – 5%	Traços – 4%
H_2S	Traços – 3%	Traços – 6%
He	Traços – 5%	–

A Tabela 1 apresenta a composição média do gás natural advindo das diferentes fontes de exploração que fornecem gás natural para companhia canadense de distribuição de gás *Union Gas Limited*. A Tabela 2 apresenta a composição de dois campos de exploração de gás natural no Brasil e a composição média do gás extraído na Bolívia. Já a Tabela 3 apresenta um panorama mundial da composição média do gás natural explorado em campos de exploração de gás natural associado e não associado. Nota-se como a composição do gás natural pode variar de região para região, e vale ressaltar que até mesmo dois poços que produzem a partir do mesmo reservatório rochoso podem produzir gás natural de diferentes composições, além do fato de que a composição pode variar ao longo da exploração de um mesmo poço (Mokhatab e Poe, 2012a).

2.2 Processo de adoçamento do gás natural – Captura de dióxido de carbono

A composição do gás natural para comercialização é diferente daquela com a qual o gás sai do poço de exploração. Alguns componentes são considerados contaminantes e são assim indesejáveis para composição do produto final. Exemplos de impurezas são o dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), hélio (He), e água, além de outros gases ácidos que podem ser encontrados. Baker e Lokhandwala (2008) apresentam em seu trabalho a composição das impurezas do gás natural bruto e comercial nos Estados Unidos, como segue na Tabela 4.

Tabela 4. Composição das impurezas presentes nos poços dos Estados Unidos e as especificações que devem se atendidas para comercialização (Adaptado de Baker e Lokhandwala, 2008)

Composições nos poços do EUA			
Componente	% do gás explorado nos EUA	Composição do componente no gás	Especificações para comercialização
CO_2	72 %	< 1%	< 2%
	18%	1 – 3%	
	7%	3 – 10%	

	3%	> 10%	
Água	Maioria dos poços	800 – 1200 ppm	< 120 ppm
H ₂ S	76%	< 4 ppm	< 4 ppm
	11%	4 – 1000 ppm	
	4%	1000 – 10000 ppm	
	8%	> 10000 ppm	
Inertes (N ₂ , He)	Maioria dos poços	> 4%	< 4%

No que diz respeito a contaminação de dióxido de carbono e sulfeto de enxofre, os processos para separar esses compostos do gás natural até uma fração molar aceitável são denominados processos de adoçamento do gás. O CO₂ e o H₂S são considerados componentes ácidos, e por isso o gás natural que possui uma composição indesejável desses componentes é chamado de gás azedo. Já o gás tratado e livre desses componentes ácidos é denominado por gás doce. Em geral, as diferentes situações quanto a composição dos gases ácidos numa corrente de gás natural vinda dos poços são: quando o CO₂ é o único contaminante do gás natural; quando o H₂S é o único contaminante do gás; e quando CO₂ e H₂S são ambos os contaminantes (TOTAL FINA ELF, 2002).

De acordo com as tabelas que apresentam diversas composições para o gás natural, a composição de CO₂ não é tão alta, porém, mesmo a uma baixa concentração, este gás ácido vem a ser prejudicial para os dutos de transporte do gás natural devido à ação corrosiva do CO₂ que pode acarretar na deterioração dos dutos. Além disso, consumir gás natural que possui em sua composição dióxido de carbono, contribui com a emissão deste gás de efeito estufa na atmosfera.

Normas regulamentadoras são adotadas para definir padrões quanto à composição de CO₂ e demais contaminantes na mistura do gás natural comercializado, e estas podem variar de país para país. Como pode ser visto na Tabela 4, nos EUA o gás natural comercializado deve apresentar uma fração molar de dióxido de carbono inferior a 0,02. Já no Brasil, a composição de CO₂ é tolerável até uma fração molar igual a 0,03. O órgão brasileiro que regulamenta essa especificação é a Agência Nacional do Petróleo por meio da Resolução ANP nº 16 de 17 de junho de 2008. Assim, métodos de separação devem ser empregados no processo de tratamento do gás natural para que a composição final do gás atenda as exigências das normas regulamentadoras.

A escolha do método de separação que deverá ser adotado no processo de adoçamento dependerá de fatores como: temperatura, pressão e vazão do gás; particularidades

da fonte emissora; composição da corrente do gás não adoçado (gás azedo); e o grau de pureza desejado (Maia, 2007; Korpyś, Wójcik, e Synowiec, 2014). Vale ressaltar que o nível de concentração do gás ácido na mistura gasosa a ser tratada é um fator importante que deve ser levado em consideração ao selecionar o processo de adoçamento do gás natural e, dentre os critérios de escolha, deve ser o primeiro a ser verificado.

A literatura apresenta um critério de triagem para auxiliar na escolha do método de separação para o adoçamento com base na pressão parcial de gás ácido no gás azedo. No caso de baixas composições de CO₂ no gás natural, por exemplo, a absorção química é o processo de separação mais indicado (Yu et al., 2012). Este processo é o mais antigo dentre os processos de separação adotados para adoçamento de gás, e possui uma maior consolidação na indústria quando comparado aos demais. Isto se deve ao fato de que a composição do gás natural, em geral, apresenta baixos teores de dióxido de carbono, como pôde ser visto nas tabelas de composição. No entanto, apesar das suas vantagens – entre elas o elevado grau de separação e a facilidade na implementação e adaptação em plantas já existentes, o fato deste método ser empregado para situações onde as correntes gasosas possuem baixas concentrações de CO₂ acaba limitando sua aplicabilidade.

Mesmo não representando a maioria dos poços de exploração, uma atenção devida deve ser dada as regiões onde o gás natural apresenta alto teor de dióxido de carbono. Podem ser encontrados casos onde a quantidade de CO₂ no gás natural extraído dos poços alcance valores acima de 70% da composição molar (Dortmundt e Doshi, 1999; Keskes et al., 2006). Um exemplo importante e relevante dessas regiões é a camada de pré-sal descoberta na costa brasileira.

A exploração do gás natural, assim como a do petróleo, ocorre tanto em terra (exploração *onshore*) como no mar (exploração *offshore*). No Brasil, apesar de existir mais poços localizados em terra, a maior parte da produção, tanto de petróleo como de gás, advém dos poços marítimos como pode ser observado na Figura 1. Por meio desta figura verifica-se um aumento significativo na produção do gás natural a partir de 2011. Esse aumento na produção deve-se a exploração de gás natural na camada do pré-sal que teve início em 2009, no polo principal do Pré-Sal na Bacia de Santos, quando foi alcançado um recorde de produção de gás natural com uma produção média diária de pouco mais de 60 milhões de m³/dia (Ministério de Minas e Energia, 2010). Acompanhando o gráfico apresentado na Figura 1, nota-se ainda que este recorde foi superado nos anos seguintes a medida que a exploração na camada do pré-sal foi sendo intensificada.

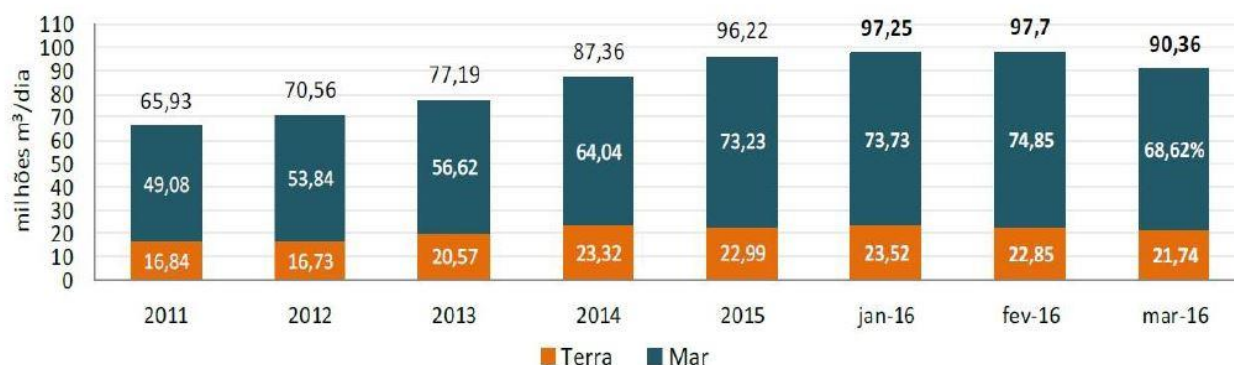


Figura 1. Produção média diária de gás natural da PETROBRAS: média anual de 2011 a 2015 e mensal em 2016 (Ministério de Minas e Energia, 2016)

O termo pré-sal refere-se a uma vasta área cuja formação geológica é composta por rochas carbonáticas, tipo de rocha que tem por característica elevado potencial para armazenamento de petróleo e gás. Situada a cerca de 340 km da costa brasileira, e com uma extensão que segue desde o estado de Santa Catarina ao Espírito Santo, essa jazida de petróleo e gás encontra-se abaixo de aproximadamente dois mil metros de camada de sal (Christante, 2009).

Junto à grande descoberta do pré-sal, surgiram também inúmeros desafios quanto à exploração do combustível fóssil nesta região. Para que um campo de produção seja estabelecido, por exemplo, se faz necessária escavações de poços direcionais percorrendo cerca de 12 à 20 km de extensão, onde boa parte deste percurso é feito dentro da camada de sal. Ademais, na profundidade requerida para exploração, tem-se um ambiente com altas pressões e temperaturas, que podem alçar, respectivamente, cerca de 400 bar e 150°C, condições de operação bem diferentes das encontradas nos poços convencionais (COPPE/UFRJ, 2009). Outra grande e significativa adversidade relacionada ao pré-sal é a alta concentração de dióxido de carbono, tanto no óleo quanto no gás natural extraído, com quantidades bem acima daquelas que são encontradas nos poços convencionais.

Para estes casos, onde a mistura gasosa que compõe o gás natural possui uma composição rica em dióxido de carbono, ou seja, uma elevada pressão parcial deste composto, é recomendado pela literatura que os processos de separação por membranas e a absorção física sejam empregados para o sistema em questão (Manning e Thompson, 1991; Maddox, 1982; Parrish e Kidnay, 2006).

- **Processo de absorção física:**

A quantidade de dióxido de carbono absorvida por um solvente é definida pelo equilíbrio líquido-vapor da mistura gasosa, que por sua vez é regido de acordo com a pressão e a temperatura da mistura. Para uma elevada pressão parcial de CO_2 , a carga absorvida deste gás é maior para um solvente físico do que para um solvente químico. Assim, os processos de absorção física vem a substituir o processo de absorção química no adoçamento do gás natural quando a composição do gás é rica em dióxido de carbono (Keskes *et al.*, 2006).

Os processos de absorção, seja químico ou físico, ocorrem em colunas verticais onde o contato entre as fases, o solvente líquido e o gás a ser tratado, ocorre por meio da ação do campo gravitacional. A configuração interna da coluna pode variar dependendo do sistema a ser tratado. Em geral, a configuração interna das colunas de absorção é constituída de pratos ou recheio, e com menos frequência podem ser adotadas também colunas de pulverização (*spray*) e colunas de bolhas. A Figura 2 apresenta ilustrações dos tipos de configurações citados.

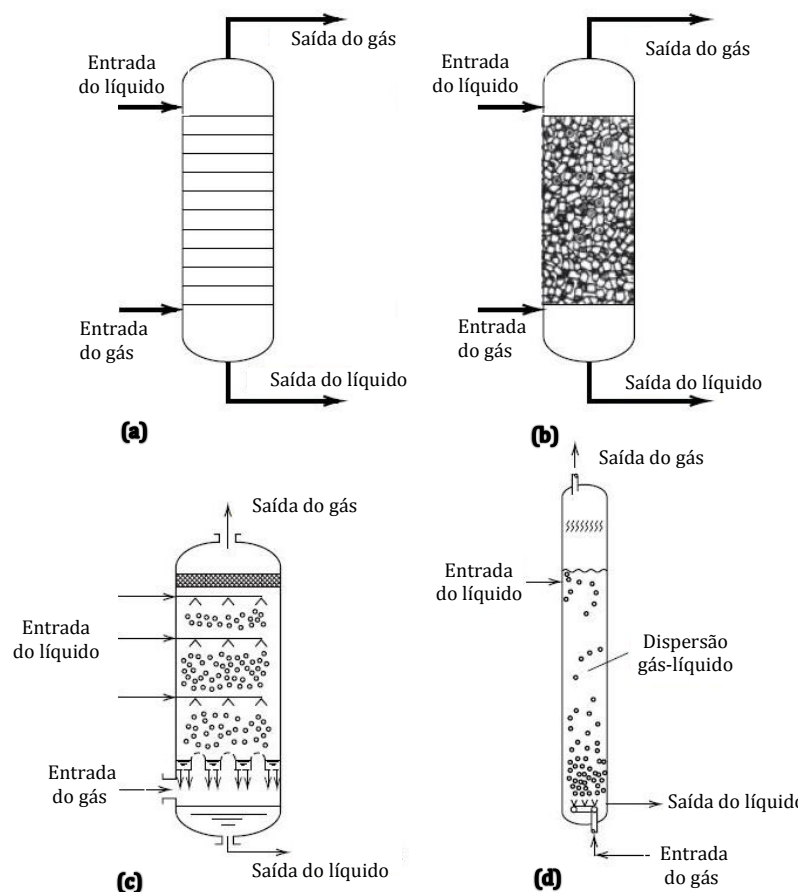


Figura 2. Equipamentos industriais – diferentes configurações de colunas para processo de absorção e esgotamento: a) Coluna de pratos; b) Coluna de recheio; c) Coluna de pulverização; d) Coluna de bolhas. (Adaptado de Seader et al., 2006)

Colunas de recheio são preferíveis para tratar sistemas em que é requerido um alto grau de separação. Por isso, para o processo de captura de CO_2 , seja por absorção física ou química, a coluna de recheio é adotada.

Uma coluna de recheio consiste em um vaso cilíndrico que contém em seu interior uma ou mais seções de recheios compactados. O líquido, que é injetado acima das seções de recheio por meio de um distribuidor líquido, flui para baixo da coluna permeando todo o recheio de modo que a superfície do recheio é encoberta por uma fina película de líquido. Já o vapor ou gás, que é injetado abaixo da seção de recheio, flui para cima permeando toda a embalagem de recheio entrando em contato com os filmes de líquido. O distribuidor líquido garante que haja uma distribuição uniforme do líquido sobre a área de seção transversal do recheio a medida que o fluido líquido adentra na seção (Seader et al., 2006).

No que diz respeito ao recheio, este pode ser do tipo randômico ou estruturado. Os recheios randômicos são pequenos objetos de geometria bem definida que quando compactados em montantes formam uma seção de recheio. O material do recheio randômico pode ser plástico, cerâmico ou metal. O tipo de material assim como a geometria são escolhidos de acordo com as características físico-químicas do sistema a ser separado. A distribuição do recheio randômico dentro da embalagem compactada é feita de forma aleatória, ao contrário do recheio estruturado. Este último é formado por chapas ou placas corrugadas e porosas que são sobrepostas umas sobre as outras. A sobreposição das placas não é feita de modo aleatório, pois as geometrias das rugosidades e dos poros sobrepostos não podem coincidir. O recheio estruturado pode ser formado de material metálico ou não metálico.

Apesar dos recheios estruturados em geral serem mais caros que os recheios randômicos, o primeiro tem como característica favorável à baixa queda de pressão como também um aumento na transferência de massa quando comparado ao recheio randômico. No Anexo I podem ser encontradas ilustrações das diferentes geometrias dos recheios randômicos e estruturado.

De modo sucinto, num processo de absorção física para captura de dióxido de carbono, o fluido líquido que entra no topo da coluna é um solvente físico, e o fluido gasoso é a corrente de gás natural a ser tratada. Por apresentar afinidade com os gases ácidos, ao entrar em contato com uma corrente gasosa o solvente físico adotado captura os componentes ácidos dissolvendo-os e, em seguida, numa etapa posterior em outra coluna, o solvente é recuperado apenas com redução da pressão, sem necessidade assim do emprego de calor. A recuperação do solvente ao invés da regeneração é a principal vantagem do emprego de solventes físicos com relação aos solventes químicos em casos onde o grau de impureza do gás a ser tratado é elevado (Kohl e Nielson, 1997).

Segundo Kohl e Nielson (1997) muitos solventes orgânicos tem a capacidade de absorver gases ácidos, no entanto nem todos são ideias para aplicabilidade no processo de captura destes gases, e, assim sendo, alguns critérios devem ser seguidos para escolha do solvente orgânico a ser empregado num processo de absorção física: alta seletividade dos gases ácidos; baixa pressão de vapor; baixa viscosidade; estabilidade térmica; não propiciar corrosão em metais; e, além de estar disponíveis no mercado, devem possuir um custo de aquisição razoável. Apenas alguns solventes atendem a esses critérios, e os mais usuais na indústria para remoção de gases ácidos no gás natural são:

Dimetil Éter de Polietileno Glicol (DEPG) – O DEPG é um solvente físico composto por éteres dimetílicos de polietilenoglicol adotado no processo denominado por Selexol. Este solvente pode ser empregado em processos tais como: Remoção do CO₂, H₂S e mercaptantes do gás natural; remoção de CO₂ em plantas de produção de amônia; e remoção de contaminantes de gás de aterros sanitários (Dyment, Watanasiri e Rumyantseva, 2015). O uso do DEPG como solvente para captura de dióxido de carbono teve início em meados de 1960. Atualmente os direitos da tecnologia associada ao Selexol pertencem a *Dow Chemical Company* (Mokhatab e Poe, 2012b). Este solvente apresenta como características importantes o fato de ser quimicamente estável, não tóxico e biodegradável, além de apresentar baixa pressão de vapor e alta capacidade para absorção de gases ácidos. Comparado aos demais solventes (PC e NMP), o DEPG apresenta a maior viscosidade, o que implica em menores taxas de transferência de massa a baixas temperaturas. Por isso, a temperatura de operação deve atender ao intervalo de no mínimo -18°C e no máximo 175°C (Kohl e Nielson, 1997).

A fórmula molecular do DEPG é $CH_3O(C_2H_4O)_nCH_3$, onde $2 \leq n \leq 9$. Sua fórmula estrutural está ilustrada na Figura 3.

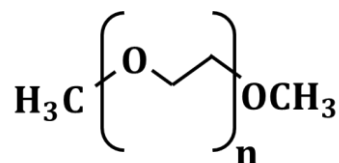


Figura 3. Fórmula estrutural do DEPG

Carbonato de Propileno (PC) – O processo denominado por *Fluor Solvent* adota o solvente orgânico carbonato de propileno para captura de CO₂, H₂S, COS, CS₂, e H₂O em correntes de gás natural (Mokhatab e Poe, 2012b). Este processo foi desenvolvido e licenciado pela *Fluor Daniel* em 1960, e desde então este processo tem sido aplicado por todo o mundo no tratamento do gás natural, gases de síntese, no processo de síntese de amônia, e síntese de hidrogênio. Destas aplicações, a principal aplicação do *Fluor Solvent Process* é a remoção de dióxido de carbono em correntes de gás natural a altas pressões. Vale ressaltar que este processo só se torna economicamente competitivo quando a pressão parcial de dióxido de carbono na corrente gasosa a ser tratada está acima de 5,2 bar (TOTAL FIN ELF, 2002). Uma

das vantagens do carbonato de propileno como solvente para o tratamento do gás natural é que o mesmo possui baixa solubilidade para com hidrocarbonetos leves, o que acarreta menores perdas desses compostos no tratamento do gás (Mokhatab e Poe, 2012b). Se necessário este processo pode operar a temperaturas mais baixas sem que a viscosidade do solvente aumente ao ponto de prejudicar a transferência de massa no processo de absorção, no entanto deve-se respeitar o limite inferior igual a $-17,7^{\circ}\text{C}$ para temperatura de operação. O limite superior do intervalo para temperatura de operação é de 65°C (Mokhatab e Poe, 2012b).

A fórmula molecular do carbonato de propileno é $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, e sua fórmula estrutural está ilustrada na Figura 4.

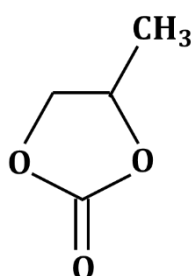


Figura 4. Fórmula estrutural do Carbonato de Propileno

N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) – Este solvente orgânico é utilizado no processo denominado por *Purisol*. O processo de absorção física que faz uso do NMP como solvente foi desenvolvido pela *Lurgi AG* e passou a ser aplicado industrialmente em 1996 no processamento do gás natural. Atualmente o detentor da licença deste processo é a *Air Liquid* (Korpyś e Wójcik, 2014). Segundo Kohl e Nielson (1997), o NMP é um solvente orgânico que apresenta uma alta solubilidade para com o sulfeto de enxofre. O H_2S apresenta uma solubilidade significativamente superior ao CO_2 , cerca de 9 vezes maior. Por isso, o NMP é adequado para absorção seletiva do H_2S na presença de CO_2 . No entanto, se na mistura gasosa a ser tratada a quantidade de H_2S for ínfima, o *Purisol* pode apresentar bons resultados quanto à remoção do dióxido de carbono. A faixa da temperatura de operação deste processo está entre -15°C e a temperatura ambiente, não podendo exceder 35°C . O processo *Purisol* pode ser utilizado para outras finalidades dentro da indústria química: recuperação de acetileno a partir de gases de pirólise; recuperação de butadieno a partir de frações de butano; e

como agente extrator para recuperação de compostos aromáticos na refinaria de petróleo (Kohl e Nielson, 1997).

A fórmula molecular do NMP é C_5H_9NO , e sua fórmula estrutural está ilustrada na Figura 5.

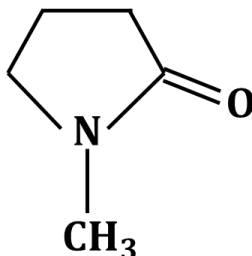


Figura 5. Fórmula estrutural do n-metil-2-pirrolidona

Na Tabela 5 estão apresentados dados da solubilidade relativa de diversos gases com relação ao dióxido de carbono nos solventes físicos DEPG, PC e NMP. Estes dados foram retirados da literatura e compilados por Bucklin e Schendel (1984).

Tabela 5. Solubilidade relativa de vários gases com relação ao dióxido de carbono nos solventes DEPG, PC, e NMP (Adaptado de Bucklin e Schendel, 1984)

Componente	DEPG	PC	NMP
H ₂	$1,3 \times 10^{-2}$	$7,8 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-2}$
N ₂	-	$8,4 \times 10^{-3}$	-
O ₂	-	$2,6 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$
CO	$2,8 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$
C ₁	$6,7 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$	$7,2 \times 10^{-2}$
C ₂	$4,2 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-1}$
C ₂ H ₄	$4,9 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-1}$	$5,5 \times 10^{-1}$
CO ₂	1,0	1,0	1,0
C ₃	1,02	0,51	1,07
iC ₂	1,87	1,13	2,21
nC ₄	2,33	1,75	1,48
COS	2,33	1,88	2,72
iC ₅	4,47	3,50	-

C ₂ H ₂	4,53	2,87	7,37
NH ₃	4,87	-	-
NC ₅	5,53	5,0	-
H ₂ S	8,93	3,29	10,2
NO ₂	-	17,1	-
nC ₆	11,0	13,5	42,7
CH ₃ SH	22,7	27,2	34,0
nC ₇	24,0	29,2	50,0
CS ₂	24,0	30,9	-
nC ₈	-	65,6	-
SO ₂	93,3	68,6	-
C ₆ H ₆	253	200	-
nC ₁₀	-	284	-
H ₂ O	733	300	4,0
HCN	1200	-	-

Verificando a Tabela 5 notamos que quanto maior a cadeia carbônica de um hidrocarboneto, maior será a solubilidade nos solventes orgânicos PC, DEPG, e NMP. Ou seja, estes solventes têm como característica uma boa afinidade com hidrocarbonetos pesados. Para hidrocarbonetos acima de C5 a solubilidade nos três solventes chega a ser 10 vezes maior quando comparada a solubilidade do dióxido de carbono, o que pode ser considerado uma desvantagem do uso de solventes físicos no tratamento do gás natural. No entanto, hidrocarbonetos leves como o metano e etano apresentam solubilidade cerca de 15 vezes inferior ao dióxido de carbono nestes solventes. De acordo com a Tabela 3 verificamos que a composição mais comum do gás natural apresenta apenas traços, em termos de porcentagem molar, de hidrocarbonetos acima de C4, ou seja, a presença de hidrocarbonetos pesados é ínfima quando comparado a presença de hidrocarbonetos leves, e vale ressaltar que o metano predomina a composição do gás natural advindo de poços de exploração. Sendo assim, apesar de apresentarem alta solubilidade para com hidrocarbonetos pesados, o uso de solventes físicos no tratamento do gás natural é viável, e economicamente competitivo no que se refere a aplicabilidade no adoçamento do gás com alto teor de dióxido de carbono.

No Anexo II encontram-se propriedades físicas dos solventes orgânicos apresentados neste tópico.

- **Processo de separação por membranas:**

A tecnologia de separação via membranas, por sua vez, refere-se a um equipamento composto por barreiras finas e semipermeáveis que separam de forma seletiva alguns compostos de outros. Esta definição generalizada deve-se à grande variedade de materiais de membranas que separam um número igualmente grande de compostos em todas as fases. Algumas das aplicações dessa tecnologia incluem: membranas de material cerâmico para purificação de gás na indústria de semicondutores; membranas metálicas à base de paládio para extração de hidrogênio; membranas de borracha de silicone para recuperação de vapor orgânico do ar; e membranas à base de álcool polivinílico para desidratação com etanol; e membranas a base de polímeros para captura de CO₂ em correntes de gás natural (Dortmundt e Doshi, 1999).

O processo de separação por membranas para remoção de CO₂ tornou-se bem estabelecido desde sua primeira aplicação para este fim em meados de 1981. Uma das principais vantagens desse método de separação é o tamanho compacto do equipamento, podendo ser instalado em plantas com restrição de espaço. Segundo Dortmundt e Doshi (1999), as membranas comercialmente viáveis usadas para remoção de CO₂ são constituídas pelos materiais poliméricos: acetato de celulose, poliimida, poliamidas, polissulfona, policarbonatos e polieterimida. Uma inovação promissora com relação ao uso de membranas seria associa-las ao uso de solventes químicos ou físicos (Medeiros *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2006), tecnologia que vem sendo estudada para aumentar a eficiência do processo de adoçamento do gás natural.

Atualmente, o processo empregado para remoção de dióxido de carbono nas plataformas do pré-sal é a separação por membranas. Apesar do método de separação por absorção física ser economicamente competitivo com relação as membranas, este último tem por vantagem o tamanho compacto do equipamento. Segundo Araújo *et al.* (2016), nos casos de produção *offshore* onde há restrição de espaço, a dimensão dos equipamentos é um fator crucial que deve ser levado em consideração na escolha de qualquer tecnologia ou processo a ser estabelecido numa plataforma. Por tanto, o emprego do método de separação por membranas tem se afirmado como opção ideal para tratamento do gás azedo rico em dióxido de carbono, principalmente quando a produção é *offshore*. No entanto, vale ressaltar que tais conclusões são estabelecidas a partir de comparações entre os processos e tecnologias convencionais empregadas na indústria para adoçamento do gás natural. Existem novas tecnologias em potencial que podem ser exploradas para este fim, como as colunas de recheio

rotativo (*Rotating Packed Bed* – RPB) que são equipamentos desenvolvidos a partir da tecnologia HIGEE.

2.3 Processos de intensificação: colunas de recheio rotativo

Os processos de intensificação, como o próprio nome sugere, têm por objetivo aproveitar os avanços nos estudos referentes à engenharia de reações e fenômenos de transporte para intensificar processos já existentes por meio de modificações no *design* de equipamentos como também do próprio processo (Rangaiah, 2016). Em geral, a intensificação ocorre quando há a necessidade de diminuir a dimensão do equipamento de modo que o novo *design* possa ser instalado em um espaço menor do que o requerido pelo equipamento convencional sem que haja redução na produção do processo.

Baldea (2015) compilou conceitos sobre processos de intensificação de forma a obter a seguinte definição: Processo de intensificação é qualquer desenvolvimento de engenharia que leva uma tecnologia a ser substancialmente menor em tamanho, mais limpa, mais segura e mais eficiente em termos energéticos, ou que combina várias operações em menores dispositivos (ou um único aparelho). Pode-se esperar assim que, após a intensificação do processo, haja um encolhimento nos custos de operação, assim como no impacto físico e ambiental, quando comparado ao equipamento convencional.

A tecnologia HIGEE (*High-gravity*) é um exemplo de processo de intensificação que vem ganhando destaque com o passar dos anos. Os primeiros estudos da tecnologia HIGEE datam de meados dos anos 80 quando o engenheiro químico e também pesquisador, Colin Ramshaw (1981), liderou pesquisas que avaliaram o uso de campos centrífugos, cerca de milhares de vezes maiores que o campo gravitacional, em operações de transporte de massa e calor. Tais estudos foram realizados em um aparato de leito fixo rotativo, RPB, que pode criar o campo centrífugo necessário para intensificação do processo. Um esquema simplificado de uma coluna do tipo RPB é apresentado na Figura 6 para um sistema gás/líquido.

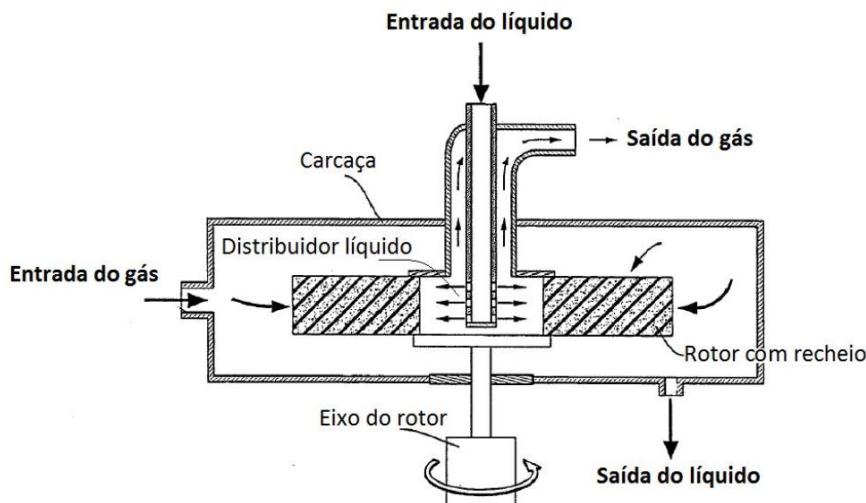


Figura 6. Configuração simplificada de uma típica coluna RPB
(Adaptado de Chen *et al.*, 2008)

Basicamente, uma coluna RPB consiste em um rotor composto por um recheio fixo, e ambos são envoltos por uma carcaça. No interior do rotor o fluido de maior densidade (líquido) é introduzido, sendo distribuído a partir deste ponto, permeando ao longo do recheio até deparar-se com a parede da carcaça, e tal movimento ocorre devido à força centrífuga gerada pela rotação do aparato; enquanto que o fluido de menor densidade (vapor, gás, ou líquido), inserido tangencialmente à carcaça, flui para o interior da mesma, também permeando o leito fixo, o que ocorre devido à força-motriz gerada pelo diferencial de pressão existente entre a parte interna e externa do rotor (Liu *et al.*, 1996).

Esse tipo de configuração de coluna apresenta uma combinação de um campo centrífugo, cerca de mil vezes mais intenso que o campo gravitacional, o qual proporciona a formação de filmes finos do(s) fluido(s) na fase líquida e uma mistura acentuada no interior do equipamento, que, aliado a grande área superficial oferecida pelo recheio, acarreta numa intensificação da transferência de massa do processo. Tal intensificação atribui vantagens ao uso de colunas de recheio rotativo como a redução no tamanho do equipamento, menor tempo de residência, e altas vazões de alimentação, tendo assim, por consequência, um aumento na produção e rendimento do processo. Outras vantagens desse tipo de equipamento são a redução do tempo de inicialização e desligamento do equipamento; e a redução da queda de pressão dentro da coluna (Gonza, 2000; Trent, 2004; Zhao *et al.*, 2010).

Há cerca de três décadas estudos têm avançado quanto à exploração da tecnologia HIGEE, principalmente na aplicabilidade para engenharia de nano partículas, e na intensificação de processos reacionais e de separação. Estudos apresentam a RPB sendo

adotada para fins industriais com o intuito de reduzir a emissão de gás carbônico na atmosfera a fim de atender as restrições das leis ambientais (Lin *et al.*, 2003; Cheng e Tan, 2011; Zeng *et al.*, 2013; Kang *et al.*, 2016).

Além de aplicações industriais para tratar grandes volumes de gases, Cheng e Tan (2006) mostraram o potencial deste tipo de coluna para uso no cotidiano da sociedade. Estes dois pesquisadores avaliaram o uso de uma RPB acoplada à veículos elétricos, para redução da concentração de dióxido de carbono presente no ar atmosférico que alimenta baterias do tipo Zinco-Ar.

Até o momento, não há registros na literatura sobre estudos voltados ao uso de RPBs para captura de dióxido de carbono no gás natural. Em geral, os trabalhos avaliam o uso desse tipo de coluna para captura de CO₂ na atmosfera ou em gases de chaminé, e não em misturas gasosas como as que são extraídas dos poços de produção de petróleo e gás. Além do mais, estes trabalhos adotam como processo de separação a absorção química, tendo em vista que as misturas gasosas avaliadas nesses estudos apresentam baixa composição molar de CO₂, sendo preferível assim a aplicabilidade de solventes químicos ao invés de solventes físicos.

2.4 Modelagem de uma coluna de recheio rotativo para processo de absorção física

A modelagem de um processo de absorção física em colunas, seja convencional ou do tipo RPB, segue as mesmas exigências. A modelagem consiste em adotar equações matemáticas que representem bem o fenômeno de transferência de massa além de ser levado em conta também a transferência de energia e as interferências fluidodinâmicas.

Na modelagem, a princípio, é importante determinar o tipo de cálculo a ser realizado: o cálculo de equilíbrio ou cálculo de não equilíbrio. No cálculo de equilíbrio é assumido que as fases encontram-se em equilíbrio. Ou seja, supõe-se que a temperatura, a pressão e a composição das fases estão em equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, os cálculos não consideram taxas de transferência, seja de calor ou massa, levando em conta apenas as quantidades transferidas entre as fases. Já o método de cálculo de não equilíbrio tem como principal primícia assumir que o equilíbrio termodinâmico no processo apenas é alcançado na interface entre as fases líquida e vapor, não nas fases como um todo.

Em processos reais o equilíbrio entre as fases líquida e vapor (ou gás) só ocorre de fato na interface entre as fases, por isso, ao adotar o método de cálculo de equilíbrio é necessário trabalhar com o conceito de eficiência para que o desvio da idealidade seja levado

em conta. Vale ressaltar que as eficiências adotadas nos cálculos de equilíbrio são fatores empíricos, o que limita a aplicabilidade do mesmo, e os fatores preditos nem sempre são precisos.

Para o método de não equilíbrio é descartado o uso de eficiências na simulação dos processos. Os cálculos deste método baseiam-se nas taxas de transferência de massa e calor que ocorrem no processo sem considerar aproximações por meio de eficiências. Portanto, este método é mais rigoroso que o método de cálculo de equilíbrio e em geral é o método adotado para simulação de processos de separação. O método de cálculo de não equilíbrio também é denominado por *Rate-based*, ou seja, baseado nas taxas de transferência.

A modelagem matemática do método *Rate-based* é constituída por uma série de equações que descrevem balanços de massa, balanços de energia, transferência de massa, transferência de energia, e equilíbrio de fases. As equações são montadas a partir de um estágio, como está ilustrado na Figura 7, seja um prato para uma coluna de pratos ou uma seção de recheio para colunas empacotadas.

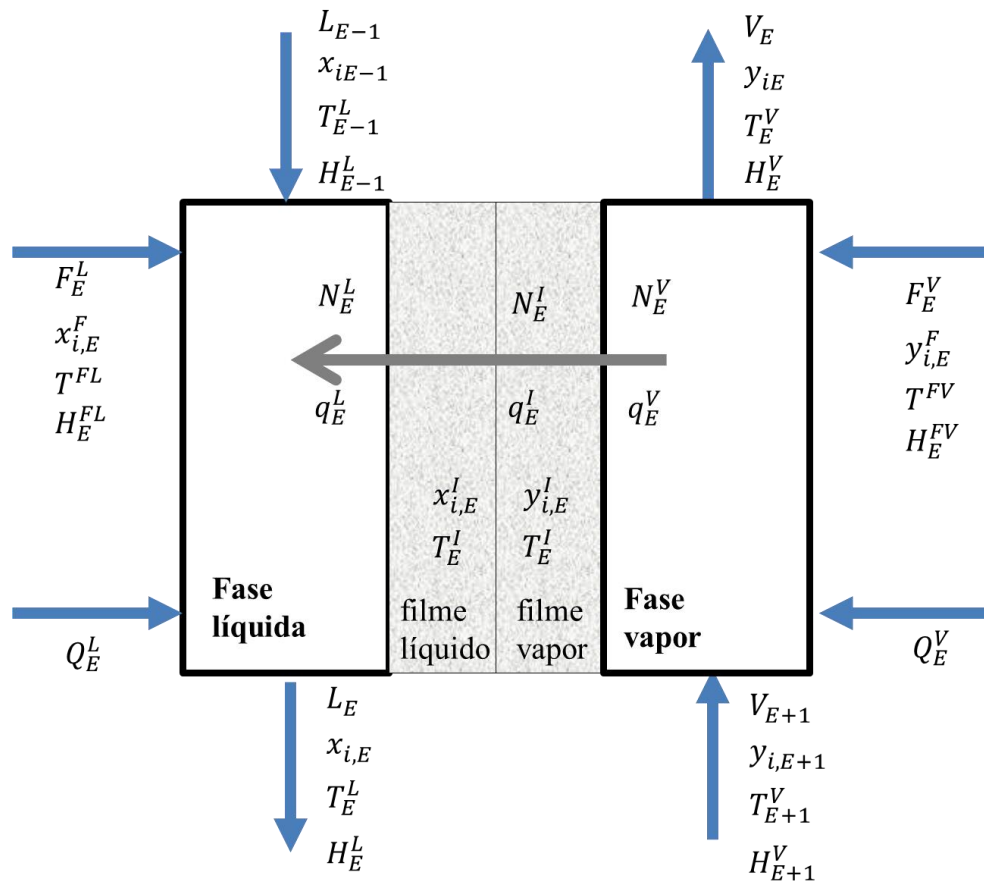


Figura 7. Modelagem de não equilíbrio para um estágio hipotético E

O esquema da Figura 7 ilustra para um estágio hipotético E as correntes de entrada e saída na fase líquida e na fase vapor com suas características mássicas e energéticas, como também o fenômeno de transferência de massa e energia entre o filme de líquido e de vapor que constituem a interface entre as fases. As equações originadas a partir da esquematização apresentada na Figura 7 estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6. Equações referentes à modelagem de não equilíbrio para um estágio hipotético E

Balanço de massa nas fases líquida e gasosa	
$F_E^L x_{i,E}^F + L_{E-1} x_{i,E-1} + N_{i,E}^L - L_E x_{i,E} = 0$	Equação 1
$F_E^V y_{i,E}^F + V_{E+1} y_{i,E+1} - N_{i,E}^L - V_E y_{i,E} = 0$	Equação 2
Balanço de massa na interface	
$N_{i,E}^I - N_{i,E}^L = 0$	Equação 3
$N_{i,E}^V - N_{i,E}^I = 0$	Equação 4
Balanço de energia nas fases	
$F_E^L H_E^{FL} + L_{E-1} H_{E-1}^L + Q_E^L + q_E^L - L_E H_E^L = 0$	Equação 5
$F_E^V H_E^{FV} + V_{E+1} H_{E+1}^V + Q_E^V - q_E^V - V_E H_E^V = 0$	Equação 6
Balanço de energia na interface	
$q_E^I - q_E^L = 0$	Equação 7
$q_E^V - q_E^I = 0$	Equação 8
Equação de equilíbrio termodinâmico na interface	
$y_{i,E}^I - K_{i,E} x_{i,E}^I = 0$	Equação 9
Somatórios das composições nas fases	
$\sum_{i=1}^n x_{i,E} - 1 = 0$	Equação 10
$\sum_{i=1}^n y_{i,E} - 1 = 0$	Equação 11
Somatórios das composições na interface	
$\sum_{i=1}^n x_{i,E}^I - 1 = 0$	Equação 12
$\sum_{i=1}^n y_{i,E}^I - 1 = 0$	Equação 13

Em conjunto com as equações apresentados na Tabela 6, existem equações no método de cálculo *Rate-based* que determinam as taxas de transferência de massa (N) e de energia (q), como também equações voltadas para os cálculos hidráulicos do equipamento. Tais equações são constituídas por correlações desenvolvidas ao longo dos anos que foram obtidas empiricamente e que são fundamentais para determinar parâmetros necessários na determinação das taxas de transferência de massa e de energia, e das características hidráulicas do processo.

No que se refere a transferência de massa do processo, fenômeno mais impactado dentro do escopo da tecnologia HIGEE devido a substituição da força gravitacional pela força centrífuga, para uma coluna de recheio as taxas de transferência de massa (N) presentes nas equações de balanço de massa da Tabela 6 podem ser expressas como função de coeficientes volumétricos de transferência de massa e do gradiente de concentração de um determinado componente para cada fase. O coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_f a$) é resultado do produto entre o coeficiente individual de transferência de massa de um componente em uma dada fase f (k_f), e a área interfacial de contato entre as fases (a). Assim, para um dado componente i no estágio hipotético E , temos que a taxa de transferência para fase vapor com relação a interface é dada como:

$$N_{i,E}^V = k_{y,i} a (y_i - y_{i,I}) \quad \text{Equação 14}$$

E para fase líquida a taxa de transferência de massa é definida como:

$$N_{i,E}^L = k_{x,i} a (x_{i,I} - x_i) \quad \text{Equação 15}$$

Pelas Equações 3 e 4 da Tabela 6 notamos que $N_{i,E}^V = N_{i,E}^I = N_{i,E}^L$. Logo, podemos afirmar que:

$$\begin{aligned} k_{y,i} a (y_i - y_{i,I}) &= k_{x,i} a (x_{i,I} - x_i) \therefore \frac{(y_i - y_{i,I})}{(x_{i,I} - x_i)} = \frac{k_{x,i} a}{k_{y,i} a} \\ \therefore \frac{(y_i - y_{i,I})}{(x_i - x_{i,I})} &= - \frac{k_{x,i} a}{k_{y,i} a} \end{aligned} \quad \text{Equação 16}$$

Nota-se então, por meio da Equação 16, que a composição na interface depende da razão $-k_x a / k_y a$. Esta razão expressa as resistências relativas de cada fase ao fluxo de transferência de massa. Se a resistência ao fenômeno de transferência de massa na fase gasosa for muito baixa, implica dizer que y_i é aproximadamente igual a $y_{i,I}$. De acordo com o sistema apresentado na Figura 7, isto ocorrerá num processo de absorção de um soluto ligeiramente solúvel na fase líquida, e assim o processo será controlado/limitado de acordo com o fenômeno de transferência no filme líquido. Por outro lado, se a resistência ao fenômeno de transferência de massa na fase líquida for muito baixo, implica dizer que x_i é aproximadamente igual a $x_{i,L}$, de modo que o processo de transferência de massa será controlado/limitado pela resistência no filme da fase gasosa.

Verifica-se assim a importância do coeficiente volumétrico de transferência de massa para a determinação da composição na interface, e, portanto, na modelagem matemática do método *Rate-based* são utilizadas equações que permitam a determinação deste coeficiente.

Ao longo dos anos correlações para o cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de massa foram desenvolvidas e empregadas na modelagem de processos de separação. Um conjunto de correlações bem difundido e tido como referência foi determinado por Onda *et al.* (1968).

Onda *et al.* (1968) determinaram três correlações que fornecem os coeficientes individuais de transferência de massa para cada fase (k_L e k_G), Equações 17 e 18, e a área superficial molhada do recheio por unidade de volume (a_w), Equação 19. Este último parâmetro é utilizado para o cálculo da área interfacial de contato entre as fases (a), Equação 20.

$$k_L = 0,0051(L' / a_w \mu_L)^{2/3} (\mu_L / \rho_L D_L)^{-1/2} (a_t D_P)^{0,4} (\rho_L / \mu_L g)^{-1/3} \quad \text{Equação 17}$$

$$k_G = 5,23(G' / a_t \mu_G)^{0,7} (\mu_G / \rho_G D_G)^{1/3} (a_t D_P)^{-2} (RT / a_t D_G)^{-1} \quad \text{Equação 18}$$

$$a_w = a_t [1 - \exp(-1,45(\sigma_c / \sigma)^{0,75} (L' / a_t \mu_L)^{0,1} (L'^2 a_t / \rho_L^2 g)^{-0,05} (L'^2 / \rho_L \sigma a_t)^{0,2})] \quad \text{Equação 19}$$

$$a = a_w A_t h_p \quad \text{Equação 20}$$

Depois de Onda et al. (1968) outros autores desenvolveram novas correlações para os coeficientes volumétricos de transferência de massa como também para área interfacial. O simulador comercial Aspen Plus®, por exemplo, disponibiliza para escolha do usuário os conjuntos de correlações de Bravo e Fair (1982), Billet e Schults (1993), e Hanley e Chen (2012), além do conjunto determinado por Onda et al. (1968). Essas correlações são equações semi-empíricas e determinadas para colunas de recheio convencionais. Já para modelagem de uma coluna do tipo RPB o uso dessas equações se torna inviável tendo em vista as diferenças entre as colunas convencionais e as colunas rotativas.

As principais diferenças entre as colunas de recheio rotativo e uma coluna de recheio convencional que impactam nas correlações a serem adotadas são: a configuração interna da coluna, e o campo de força atuante.

No que se refere ao campo atuante, tem-se para uma coluna convencional a interferência do campo gravitacional, enquanto que numa RPB, devido a rotação do equipamento, o campo centrífugo é predominante. A força centrífuga chega a valores cerca de mil vezes maior que o força gravitacional. Consequentemente, a configuração interna de uma coluna do tipo RPB é diferente da configuração de uma coluna convencional. Numa RPB o fluxo mássico se dá na direção radial, enquanto que numa coluna convencional o fluxo é axial. A Figura 8 ilustra uma analogia entre as configurações desses dois tipos de coluna, e na Tabela 7 são encontradas referências de correlações desenvolvidas para os cálculos de transferência de massa de uma coluna do tipo RPB.

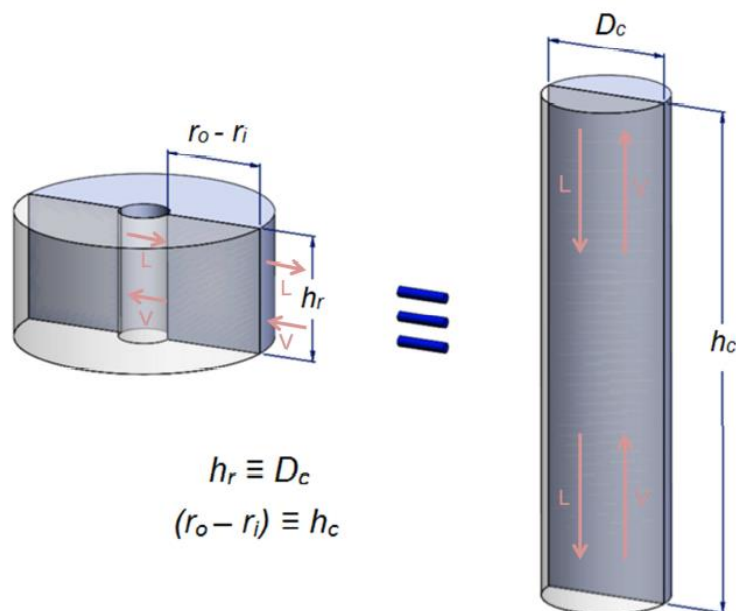


Figura 8. Analogia geométrica entre uma coluna da tecnologia HIGEE e uma coluna convencional, onde D_c e h_c correspondem, respectivamente, ao diâmetro e altura do recheio da coluna convencional, enquanto que h_r corresponde a altura do recheio rotativo (Prada, 2012)

Tabela 7. Correlações de transferência de massa para colunas de recheio rotativo

Referência	Correlação para:	Sistema estudado
Tung e Mah (1985)	k_L	Absorção de gás oxigênio em água
Kelleher e Fair (1996)	k_G	Destilação de ciclohexano e n-heptano
Liu et al. (1996)	k_G	Esgotamento de etanol em água
Chen et al. (2006)	k_{La}	Absorção de CO_2 em água
Reddy et al. (2006)	k_G e k_L	Absorção de SO_2 em NaOH
Mondal et al. (2012)	k_G	Destilação de metanol e etanol
Rajan et al. (2011)	k_L	Quimissorção de CO_2 em NaOH
Chen (2011)	k_{Ga}	Absorção de amônia e compostos orgânicos voláteis.

Correlações das referências apresentadas na Tabela 7 foram adotadas em diferentes trabalhos. Agarwal *et al.* (2010), por exemplo, adotou as correlações estabelecidas por Reddy *et al.* (2006) e Rajan *et al.* (2011) para modelar diferentes sistemas e comparar os resultados obtidos para colunas de recheio rotativo, configuração do tipo *Split-packing*, com resultados obtidos para uma coluna do tipo convencional.

Prada (2012) também adota em seu trabalho as correlações de Reddy *et al.* (2006) e Rajan *et al.* (2011). Este autor avaliou o potencial do uso de uma coluna do tipo RPB no processo de destilação para obtenção de etanol por meio de simulações no simulador comercial Aspen Plus®. Para tal, Prada (2012) propôs uma adaptação deste simulador comercial para que a simulação pudesse ser estabelecida. Isso foi necessário tendo em vista que o simulador em questão não disponibiliza, dentro dos tipos de equipamentos industriais programados, um bloco que permita a simulação de uma coluna rotativa como a qual é proposta pela tecnologia HIGEE. A metodologia adotada por Prada (2012), para o estabelecimento de uma coluna RPB no simulador Aspen Plus®, foi empregada no presente trabalho e é descrita posteriormente.

Sudhoff *et al.* (2015) propuseram um modelo matemático para simulação de operações de destilação em uma coluna do tipo HIGEE. Para os cálculos de transferência de massa, Sudhoff e colaboradores adotam uma modificação da correlação de Mondal *et al.* (2011) para o cálculo do coeficiente de transferência de massa da fase vapor.

Joel *et al.* (2015) avaliaram o potencial do uso de uma RPB para captura de CO₂ presente em gases de combustão por meio de um estudo computacional de modelagem e simulação. Um dos objetivos do seu trabalho também foi comparar o uso de diferentes correlações para modelagem do processo em questão – absorção química de dióxido de carbono utilizando MEA como solvente. Para tal, os autores investigam a adoção de dois diferentes grupos de equações: Grupo 1 – A correlação de Tung e Mah (1985) para o cálculo de k_L , e a correlação de Onda *et al.* (1968) para determinar k_G ; Grupo 2 – A correlação de Chen *et al.* (2006) para determinar k_L , e a correlação de Chen *et al.* (2011) para determinar k_G . Para fazer o estudo comparativo entre os grupos de correlações, Joel *et al.* (2015) fez uso dos dados experimentais obtidos por Jassim *et al.* (2007) para o mesmo sistema, CO₂/MEA, e verificou que a implementação do segundo grupo de correlações para os cálculos de transferência de massa proporcionou uma melhor predição de dados.

A constatação feita por Joel *et al.* (2015) quanto a adoção dos grupos de correlações mostra a importância que deve ser dada a adoção da correlação de transferência de massa. Equações como as de Onda *et al.* (1968) estão bem difundidas e podem ser adotadas para diferentes tipos de sistemas em colunas convencionais. Já para colunas do tipo RPB, o estudo quanto ao desenvolvimento de equações para correlação de transferência de massa precisa ser mais bem explorado, pois as equações semi-empíricas existentes não são generalizadas para qualquer tipo de sistema.

Sendo assim, para o presente trabalho, procurou-se adotar um conjunto de equações que foram obtidas através de estudos de um sistema semelhante ao estudado nesta dissertação ou testadas para o mesmo: absorção física de dióxido de carbono. Optou-se então por utilizar duas das equações avaliadas no trabalho de Joel *et al.* (2015): a correlação de Chen *et al.* (2006), Equação 21, e a correlação de Chen (2011), Equação 22.

$$\frac{k_L a d_p}{D_L a_t} \left(1 - 0,93 \frac{V_o}{V_t} - 1,13 \frac{V_i}{V_t} \right) = 0,35 S c_L^{0,5} \text{Re}_L^{0,17} Gr_L^{0,3} We_L^{0,3} \left(\frac{a_t}{a_p} \right)^{-0,5} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_w} \right) \quad \text{Equação 21}$$

$$\frac{k_G a}{D_G a_t^2} \left(1 - 0,9 \frac{V_o}{V_t} \right) = 0,023 \text{Re}_G^{1,13} \text{Re}_L^{0,14} Gr_G^{0,31} We_L^{0,07} \left(\frac{a_t}{a_p} \right)^{1,4} \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

$$\text{Re}_L = \left(\frac{L}{a_t v_L} \right); \quad \text{Re}_G = \left(\frac{G}{a_t v_G} \right); \quad Gr_L = \left(\frac{d_p^3 g_c}{v_L^2} \right); \quad Gr_G = \left(\frac{d_p^3 g_c}{v_G^2} \right);$$

$$Sc_L = \left(\frac{v_L}{D_L} \right); \quad We_L = \left(\frac{L^2 \rho_L}{a_t \sigma} \right)$$

Essas equações foram obtidas através do estudo da captura de CO₂ por meio de processos de absorção, e utilizadas com sucesso por Joel *et al.* (2015) para modelagem e simulação de um processo de absorção química do CO₂.

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA

Este projeto é de caráter computacional e teve por objetivo geral fazer um estudo quanto ao potencial do uso de solventes físicos para captura de dióxido de carbono em uma corrente hipotética de gás natural com alto teor de CO₂ em sua composição adotando coluna de recheio rotativo, um equipamento do tipo HIGEE, como equipamento absorvedor. Para que esta avaliação fosse realizada o cumprimento de duas etapas preliminares foi necessário. A primeira etapa (item 3.1) consistiu no estabelecimento de uma coluna RPB no software de simulação adotado. Já na segunda etapa (item 3.2) realizou-se um estudo termodinâmico o qual visou averiguar quais modelos termodinâmicos poderiam ser adotados nos cálculos termodinâmicos dos sistemas em estudo. Por fim, após o cumprimento das etapas citadas, a avaliação quanto ao uso dos solventes físicos para captura de CO₂ em correntes de gás natural utilizando colunas do tipo RPB, terceira e última etapa deste projeto (item 3.3), pôde ser efetuada.

Os solventes avaliados foram o Dimetil Éter de Polietileno Glicol (DEPG), Carbonato de Propileno (PC), e o N-Metil-2-Pirrolidona (NMP). Estes solventes foram escolhidos devido ao fato de serem os solventes físicos mais usuais na indústria petrolífera no que se refere à captura de dióxido de carbono.

3.1 Estabelecimento de uma coluna de recheio rotativo – RPB no simulador ASPEN PLUS ®

As simulações foram realizadas no simulador comercial ASPEN PLUS®, versão 8.6, disponível nos computadores do Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado – LOPCA da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. O simulador ASPEN PLUS® foi adotado devido ao fato deste ser o simulador convencional mais adotado dentro das diversas áreas de processos industriais. No entanto, apesar de ser um simulador completo, com um vasto e rico banco de dados e blocos de simulação que permitem simular diversos equipamentos, não é possível realizar simulações da coluna do tipo RPB neste simulador sem antes adaptá-lo, tendo em vista a ausência de blocos de simulação específicos para equipamentos do tipo HIGEE. A adaptação do simulador realizada neste projeto foi baseada na metodologia adotada por Prada (2012) em seu trabalho voltado ao estudo da tecnologia HIGEE, o qual também foi realizado no Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado – LOPCA.

3.1.1 Adaptação da modelagem do simulador ASPEN PLUS®

O simulador Aspen Plus® apresenta diversas opções de blocos de simulação que devem ser escolhidos de acordo com o processo a ser simulado. O *Radfrac* é um dos modelos matemáticos que compõem o bloco voltado a processos de separação em colunas. A partir deste modelo, podem ser realizadas simulações de processos de destilação simples ou fracionada, destilação extrativa e azeotrópica, absorção, e *stripping*. O processo de separação estudado neste projeto é a absorção física, e o modelo *Radfrac* foi escolhido para executar as simulações necessárias. Este modelo é flexível quanto à adoção do tipo de cálculo. Os tipos disponíveis são o cálculo de equilíbrio e o *Rate-based*, sendo este último o método adotado no presente projeto.

Ao adotar-se o método de cálculo *Rate-based*, é necessário indicar ao simulador quais correlações serão utilizadas dentre as quais o software disponibiliza para os cálculos dos coeficientes de transferência de massa, dos coeficientes de transferência de calor, e da área interfacial.

A tecnologia HIGEE vem para intensificar processos já existentes, substituindo a atuação da força gravitacional pela força centrífuga. Essa mudança influencia, principalmente e diretamente, no fenômeno de transferência de massa, o qual é intensificado. Por esse motivo, e sabendo que as equações disponíveis no simulador para os cálculos de transferência de massa foram obtidas para colunas convencionais, tais equações não podem ser adotadas para os cálculos de uma coluna de recheio rotativo. Desse modo, a adaptação da modelagem do simulador para que possa suportar uma simulação de uma coluna do tipo RPB consiste, principalmente, na substituição das correlações para os cálculos dos coeficientes volumétricos de transferência de massa na fase líquida e na fase vapor (k_{La} e k_{Ga}) como também na substituição da correlação para o cálculo da área interfacial.

Neste projeto, as correlações adotadas para o cálculo dos coeficientes volumétricos de transferência de massa foram as mesmas adotadas pelo trabalho de Joel et al. (2015). Tais correlações estão dispostas na Tabela 8.

Tabela 8. Correlações adotadas para os cálculos dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida e na fase gasosa

Correlação para cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase líquida	Referência
$k_L a = \left[0,35 \cdot \text{Re}_L^{0,17} \cdot \text{Gr}_L^{0,3} \cdot \text{We}_L^{0,3} \cdot \left(\frac{a_t}{a_p} \right)^{-0,5} \cdot \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_w} \right)^{0,14} \cdot \left(1 - 0,93 \frac{V_o}{V_t} - 1,13 \frac{V_i}{V_t} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{a_t}{d_p} \right) \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L} \right)^{0,5} \right] D_L^{0,5}$	Chen <i>et al.</i> , 2006
Correlação para cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase gasosa	Referência
$k_G a = \left[0,023 \cdot \text{Re}_G^{1,13} \cdot \text{Re}_L^{0,14} \cdot \text{Gr}_G^{0,31} \cdot \text{We}_L^{0,07} \cdot \left(\frac{a_t}{a_p} \right)^{1,4} \cdot \left(1 - 0,9 \frac{V_o}{V_t} \right)^{-1} \cdot a_t^2 \right] D_G$	Chen, 2011

A adoção de uma correlação para o cálculo da área interfacial no simulador é necessária a depender da correlação adotada para o cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de massa. Correlações presentes no simulador, como a desenvolvida por Onda *et al.* (1968), são funções da área interfacial de contato entre as fases, por isso há a necessidade da obtenção deste parâmetro. Neste projeto, no entanto, não foi adotada uma nova correlação para o cálculo da área interfacial tendo em vista que as equações para os cálculos dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ($k_f a$) não dependem da área interfacial, como pode ser visto na Tabela 8.

3.1.1.1 Elaboração do algoritmo da sub-rotina para cálculo dos coeficientes de transferência de massa para uma RPB

O simulador comercial Aspen Plus® permite ao usuário introduzir novas correlações no simulador por meio da inserção de sub-rotinas escritas na linguagem Fortran, para que sejam adotadas no lugar das correlações presentes no mesmo. Sendo assim, escreveu-se uma sub-rotina para o cálculo dos coeficientes volumétrico de transferência de massa adotando as correlações presentes na Tabela 8.

O algoritmo de programação do simulador adota a expressão para o cálculo dos coeficientes volumétricos de transferência de massa de acordo com o formato mostrado na Equação 23:

$$BINMTP = PREK \times DIFUSIVITY^{EXPKD} \quad \text{Equação 23}$$

Onde: BINMTP = Coeficiente volumétrico de transferência de massa; DIFUSIVITY = Coeficiente de difusividade; EXPKD = Expoente da variável referente ao coeficiente de difusividade; PREK = Variável resultante das demais variáveis, com exceção do coeficiente de difusividade, da correlação para o cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de massa.

As correlações da Tabela 8 foram escritas na sub-rotina de modo que a expressão representada pela Equação 23 fosse atendida. A Figura 9 ilustra a correlação para o cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida escrita no formato da Equação 23.

$$BINMTP = k_L a = 0,35 Re_L^{0,17} Gr_L^{0,3} We_L^{0,3} \left(\frac{a_t}{a_p}\right)^{-0,5} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_w}\right)^{0,14} \left(1 - 0,93 \frac{V_o}{V_t} - 1,13 \frac{V_i}{V_t}\right)^{-1} \left(\frac{a_t}{d_p}\right) \left(\frac{\mu_L}{\rho_L}\right)^{0,5} D_L^{0,5}$$

--> PREK

DIFUSIVITY

Figura 9. Correlação para o cálculo de transferência de massa na fase líquida no formato da expressão adotada na modelagem do simulador Aspen Plus®

A expressão para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase vapor foi escrita analogamente conforme a Figura 9.

A sub-rotina criada foi escrita em linguagem Fortran utilizando o software Microsoft Visual Studio 2015® e pode ser encontrada no Apêndice A.

3.1.1.2 Inserção da sub-rotina no simulador Aspen Plus®

Após a elaboração da sub-rotina, a mesma foi inserida no simulador Aspen Plus® seguindo a metodologia a seguir, a qual foi também adotada por Prada (2012):

- a) Inicialmente, compilou-se a sub-rotina por meio da ferramenta *Aspen Plus Simulation Engine* disponível no pacote do simulador. Tal ferramenta dará acesso a uma janela DOS onde será apresentado o endereço da pasta referente ao diretório de trabalho do simulador.
- i) Na janela DOS usa-se o comando ***cd*** para indicar a localização do arquivo referente a sub-rotina dentro do diretório de trabalho do Aspen. Digita-se: *cd nome_da_pasta*, onde *nome_da_pasta* é o nome da pasta dentro do diretório do simulador na qual o arquivo da sub-rotina (*usrmtrfc.f*) foi salvo.
 - ii) Em seguida, usa-se o comando ***aspcomp*** para então compilar a sub-rotina. Digita-se: *aspcomp usrmtrfc.f*.
 - iii) Com a compilação da sub-rotina, automaticamente será criado pelo software do simulador um arquivo com formato “*.obj*” (*usrmtrfc.obj*) o qual será armazenado no mesmo diretório do arquivo da sub-rotina (*usrmtrfc.f*).
- b) Após a compilação da sub-rotina realiza-se a inserção/enlace da mesma no simulador. Para tal, ainda utilizando a ferramenta *Aspen Plus Simulation Engine*, cria-se uma biblioteca dinâmica de enlace (*dynamic linking library*).
- i) Utilizou-se a ferramenta do tipo bloco de notas para criar um arquivo no formato “*.txt*” no qual será indicado/digitado o caminho que leva a localização do arquivo *usrmtrfc.obj*. Esse arquivo de texto deve ser salvo em formato “*.opt*” – Exemplo: *rpb_localizacao_obj.opt* – dentro do diretório de trabalho do Aspen.
 - ii) Na janela DOS da ferramenta *Aspen Plus Simulation Engine* usa-se o comando ***asplink*** para que a biblioteca dinâmica de enlace seja criada. Digita-se: *asplink dlopt nome_arquivo_opt 1 nome_arquivo_dll*. Onde: *nome_arquivo_opt_1* é o arquivo em formato “*.opt*” no qual consta a localização do arquivo *usrmtrfc.obj*; e *nome_dll* é o nome que será dado a biblioteca dinâmica que será criada – Exemplo: *asplink dlopt rpb_localizacao_obj.opt rpb_bib_din*. Assim, o arquivo em formato “*.dll*”,

rpb_bib_din.dll, referente ao arquivo da biblioteca dinâmica de enlace que é criado e armazenado automaticamente no diretório do arquivo *usrmrtrfc.obj*. A janela DOS pode ser encerrada.

- iii) Em seguida deve ser criado um novo arquivo em formato “.txt” no qual será indicado/digitado o caminho referente à localização do arquivo *rpb_bib_din.dll*. Esse novo arquivo criado em formato “.txt” deve ser salvo no formato “.opt” – Exemplo: *rpb_localizacao_dll.opt* – dentro do diretório de trabalho do Aspen.

3.1.1.3 Metodologia para execução da simulação de uma RPB no simulador ASPEN PLUS®

A adaptação que viabiliza a simulação de uma coluna do tipo HIGEE no software Aspen Plus® não se restringe apenas à inserção da nova sub-rotina no diretório do simulador. Também é necessário adaptar a introdução de alguns dados no arquivo de simulação e indicar no mesmo uso da nova sub-rotina. A seguir são apresentadas as etapas de inserção de dados numa coluna do módulo Radfrac adotando o método de cálculo *Rate-based* que deverão ser adaptadas para simulação de uma coluna do tipo RPB.

- Especificar na configuração da coluna o número de estágios:

Nos dados referentes à configuração da coluna, etapa localizada em *Blocks* | Bloco referente a coluna (B1) | *Specifications* | *Setup* | *Configuration*, foi adotado um número de estágios (*Number of stages*) igual a 100.

Segundo o manual do simulador, o número de estágios na simulação de uma coluna empacotada vem a ser utilizado como um artifício matemático na modelagem do simulador para discretizar a altura do recheio. O manual do simulador sugere que o número mínimo de estágios a ser indicado deve ser três. No entanto, se houver uma mudança significativa na composição da mistura ao longo do recheio, o número de seções nas quais o recheio deverá ser discretizado deverá ser aumentado, ou seja, o número de estágios a ser indicado deverá ser aumentado. O número de estágios igual a

100 foi adotado com base no trabalho de Prada (2012). Quanto maior a discretização da altura da coluna nos cálculos, mais precisos serão os resultados obtidos via simulação.

- Adaptar a inserção de dados nas especificações do recheio para introduzir a altura axial e diferença radial do rotor da RPB:

O módulo Radfrac foi desenvolvido para uma coluna convencional. Assim, na janela onde são inseridas as especificações do recheio, etapa localizada em *Blocks* | Bloco referente a coluna (B1) | *Sizing and Rating* | *Packing Rating* / Pasta referente ao bloco da coluna | *Setup* / *Specifications*, deverá haver uma adaptação quando a inserção das dimensões do recheio. Baseado no esquema apresentado na Figura 8 apresentada no item 3.4 do presente projeto, na interface de simulação no espaço reservado para o diâmetro da seção (*Section diameter*) deverá ser inserido o valor referente a altura axial do recheio da coluna RPB; e no espaço destinado a inserção da altura do recheio (*Section packed height*) deverá ser inserido o valor referente a diferença entre os raios externo e interno do recheio da RPB.

- Indicar as novas correlações na interface de simulação:

O último passo da adaptação do módulo Radfrac para simulação de uma coluna do tipo HIGEE consiste em adotar as novas correlações para o cálculo dos coeficientes volumétricos de transferência de massa. Na área de trabalho da simulação a indicação das correlações adotadas é feita na etapa localizada em *Blocks* | Bloco referente a coluna (B1) | *Sizing and Rating* | *Packing Rating* | Pasta referente ao bloco da coluna | *Rate-based* / *Correlations*. Para que o usuário possa utilizar as correlações que não estão dentre as opções apresentadas pelo simulador, os seguintes passos devem ser seguidos:

- a) Após as novas correlações para os cálculos dos coeficientes de transferência de massa serem inseridas no diretório de trabalho do simulador Aspen Plus® por meio de uma sub-rotina, conforme apresentado no subitem 3.1.1.2, o usuário deve indicar ao simulador o link da nova sub-rotina que está disponível para uso. Para tal, o usuário deve selecionar a opção *Run* localizada na barra de tarefas da pagina da

simulação, e em seguida, na aba *Engine Files*, escrever no espaço reservado para *Linker options* o caminho referente a localização do arquivo em formato “.opt” que contém, por sua vez, a localização do arquivo da biblioteca dinâmica criada no subitem 3.1.1.2.

- b) No espaço reservado para indicação da correlação que será adotada para os cálculos dos coeficientes de transferência de massa, presente em *Blocks* | Bloco referente a coluna (B1) | *Sizing and Rating* | *Packing Rating* | Pasta referente ao bloco da coluna | *Rate-based* | *Correlations* | *Mass transfer coeficiente method*, seleciona-se a opção *User*, a qual se refere as novas correlações que foram adicionadas pelo usuário no simulador.
- c) Por fim, é indicado na simulação o nome da sub-rotina inserida no diretório de trabalho do computador pela qual serão feitos os cálculos que determinarão os coeficientes volumétricos de transferência de massa por meio das novas correlações. O espaço reservado para inserção do nome da sub-rotina está localizado em *Blocks* | Bloco referente a coluna (B1) | *Rate-based Modeling* | *User Transport Subroutines* | *Mass Transfer*.

Ao inserir uma sub-rotina que substitua as correlações para os cálculos dos coeficientes volumétricos de transferência de massa no simulador e seguindo criteriosamente as adaptações apresentadas no presente item, será possível executar uma simulação de um coluna do tipo RPB no simulador comercial Aspen Plus®.

3.2 Avaliação dos modelos termodinâmicos

Para modelar e simular um processo difusional governado pelo equilíbrio, é necessário escolher o modelo termodinâmico adequado à modelagem do processo em estudo. O simulador Aspen Plus® disponibiliza para o usuário uma série de modelos termodinâmicos que podem ser adotados. A escolha do modelo mais apropriado irá depender das características do processo e do sistema a ser simulado.

Na literatura revisada neste projeto, foram encontrados apenas trabalhos que indicam o modelo termodinâmico a ser adotado na modelagem de um processo de absorção de CO₂

presente em misturas gasosas cujas frações molares de dióxido de carbono giram em torno 0,03 – 0,04. O processo de separação avaliado nestes trabalhos é a separação por meio de absorção química. O trabalho de Coelho (2007), por exemplo, teve como um de seus objetivos avaliar a escolha do modelo termodinâmico a ser adotado na simulação de um processo de adoçamento de gás natural no qual a composição molar do gás azedo possuía uma fração molar de dióxido de carbono igual a 0,04. Sendo assim, Coelho (2007) optou por um processo de absorção química no qual avaliou o uso de aminas como solventes químicos, e, para tal, determinou que os modelos termodinâmicos ideias seriam o modelo AMINES e o modelo ELECTNRTL do simulador Aspen Plus®. Por meio da discrepância dos resultados de comparação obtidos entre os outros modelos avaliados e os quais foram observados como ideias, Coelho (2007) demonstrou como é indispensável a avaliação da escolha do modelo termodinâmico a ser empregado na simulação de um determinado processo.

A corrente hipotética de gás natural avaliada no presente trabalho possui em sua composição um alto teor de dióxido de carbono, equivalente a 70% da composição molar da mistura gasosa, não podendo, assim, ser adotado um processo de absorção química. Como foi visto na revisão da literatura, nestes casos, deve ser empregado outro processo de separação. O processo de absorção física será adotado na presente metodologia. Os solventes físicos escolhidos para serem avaliados foram o Dimetil Éter de Polietileno Glicol (DEPG), Carbonato de Propileno (PC), e o N-Metil-2-Pirrolidona (NMP).

Para avaliação de cada sistema solvente/mistura gasosa feita por meio de uma simulação computacional, se faz necessário indicar qual(is) modelo(s) termodinâmico(s) será(ão) adotado(s) em cada sistema avaliado. Os modelos termodinâmicos adotados no trabalho de Coelho (2007) e nos demais trabalhos que compõem a literatura revisada neste projeto não poderão ser adotados para simulação do processo de absorção física que será simulado no presente trabalho, pois a termodinâmica de um processo de absorção química é diferente da termodinâmica de um processo de absorção física. Realizou-se, então, um estudo termodinâmico voltado à escolha do(s) modelo(s) termodinâmico(s) empregado(s) em cada sistema avaliado.

3.2.1 Modelos termodinâmicos avaliados

Foi feita uma busca e estudo no manual do simulador Aspen Plus® para verificar quais modelos termodinâmicos estariam disponíveis para uso. Verificou-se que o manual do próprio simulador indica as situações onde os modelos termodinâmicos disponíveis podem ser adotados. Para simulação de processo nos quais envolve mistura gasosa cuja composição

possui hidrocarbonetos e gases leves, como CO₂ e H₂S, o simulador sugere uma série de modelos, no entanto, dentre estes, optou-se por averiguar o uso dos modelos PC-SAFT, PENG-ROB, RK-SOAVE e PSRK. Estes modelos, além de serem recomendados pelo próprio simulador para adoção em simulações da mistura gasosa em questão, apresentam aplicações que abrangem as faixas de pressão e temperatura avaliadas no presente projeto. Enfatiza-se o fato de altas pressões serem avaliadas, motivo pelo qual outros modelos termodinâmicos do simulador foram descartados.

3.2.1.1 RK-SOAVE

O modelo termodinâmico RK-SOAVE adota para os cálculos de propriedades termodinâmicas, seja para um componente puro ou para uma mistura, a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong na sua forma padrão.

Até meados de 1970, a equação de estado proposta por Redlich e Kwong (1949) foi considerada a melhor equação de estado para adoção em cálculos de propriedades volumétricas e térmicas de compostos puros e de misturas. No entanto, para cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas multicomponentes, a equação de estado REDLICH-KWONG apresentava resultados insatisfatórios (Soave, 1972). Soave (1972) e demais autores da época atribuíram os resultados insatisfatórios, referentes a cálculos de ELV, a imperfeições na regra de mistura adotada por Redlich e Kwong (1949) como também, em parte, à falta de precisão da equação ao expressar sua dependência quanto à temperatura.

A equação de estado REDLICH-KWONG tem o formato apresentado na Equação 24:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a/T^{0,5}}{V_m - (V_m - b)} \quad \text{Equação 24}$$

Soave (1972) propôs uma modificação na equação de Redlich e Kwong (1949) onde o termo $a / T^{0,5}$ seria substituído por uma função dependente da temperatura mais abrangente, $a(T)$. Sugeriu, então, uma nova equação denominada por equação de estado SOAVE-REDLICH-KWONG:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m - (V_m - b)} \quad \text{Equação 25}$$

Onde:

$$a = a_0 + a_1$$

$$a_0 = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n x_j x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$a_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left(\sum_{j=1}^n ((a_i a_j)^{1/2} l_{ij}) \right)^{1/3}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_i = \alpha_i 0,42747 \frac{R^2 T_{C,i}^2}{P_{C,i}^2}$$

$$\alpha_i = [1 + m_i (1 - T_{r,i}^{1/2})]^2$$

$$m_i = 0,48508 + 1,55171 \omega_i - 0,15613 \omega_i^2$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{C,i}}{P_{C,i}}$$

O termo α_i é a função de temperatura introduzida por Giorgio Soave na equação de estado de Redlich e Kwong (1949).

O termo k_{ij} é o parâmetro de interação binário. Este é um parâmetro importante tendo em vista que dita a interação molecular entre duas moléculas. Para uma melhor acuracidade dos resultados, este parâmetro deve ser determinado por meio de regressão de dados de equilíbrio de fases para os diferentes pares binários formados pelos compostos da mistura em estudo. O simulador Aspen Plus® possui em seu banco de dados um vasto número de pares binários que é possível determinar o parâmetro k_{ij} .

A aplicação do modelo RK-SOAVE, consequentemente da equação de estado SOAVE-REDLICH-KWONG, é amplo, abrangendo assim desde baixas temperaturas e baixas pressões até altas temperaturas e altas pressões.

3.2.1.2 PENG-ROB

O modelo termodinâmico PENG-ROB do simulador Aspen Plus® adota para os cálculos de todas as propriedades termodinâmicas, exceto o volume líquido molar, a equação de estado Peng-Robinson na sua forma padrão.

Peng e Robinson (1976) ao desenvolverem a equação de estado Peng-Robinson buscaram por melhorias na equação de estado de SOAVE-REDLICH-KOWNG. As equações de estado semi-empíricas em geral expressam a pressão de um determinado sistema como a soma de dois termos, a pressão de repulsão (P_R) e a pressão de atração (P_A). Assim, $P = (P_R + P_A)$. Peng e Robinson (1976) modificaram a equação de Soave (1972) através do termo

referente a pressão de atração. Para a equação de estado SOAVE-REDLICH-KWONG, a pressão de atração é escrita como:

$$P_A = \frac{a(T)}{V_m - (V_m - b)}$$

Peng e Robinson (1976) substituíram a função de volume molar ($V_m - (V_m - b)$) por uma outra função: $V_m(V_m+b)+b(V_m - b)$. Assim, a equação de estado proposta por Peng e Robinson (1976), denominada por equação de estado PENG-ROBINSON é dada como:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad \text{Equação 26}$$

Onde,

$$a = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n x_j x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_i = \alpha_i 0,45724 \frac{R^2 T_{C,i}^2}{P_{C,i}^2}$$

$$\alpha_i = [1 + m_i (1 - T_{r,i}^{1/2})]^2$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{C,i}}{P_{C,i}}$$

O modelo PENG-ROB comumente é adotado para simulação de processo a altas pressões e altas temperaturas, como por exemplo, processamento de hidrocarbonetos e extrações sob condições supercríticas. Mas também é bem aceito para qualquer faixa de temperatura e pressão.

3.2.1.3 PSRK

O modelo termodinâmico PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) é um modelo preditivo que foi proposto por Holderbaum e Gmehling (1991). Esse modelo propõe duas modificações na equação de estado SOAVE-REDLICH-KWONG (Soave, 1972) para o cálculo do parâmetro a .

A primeira modificação está relacionada à expressão para o cálculo do parâmetro para componentes puros (a_i). Na descrição do modelo RK-SOAVE foi visto que na equação de estado proposta por Soave (1972) o parâmetro a_i é dependente de um coeficiente α_i que por

sua vez é calculado por meio da expressão: $\alpha_i = [1 + m_i(1 - T_{r,i}^{1/2})]^2$. O modelo PSRK propõe que esta expressão seja substituída por expressões que devem ser adotadas de acordo com o valor da temperatura reduzida ($T_{r,i}$) da substância pura. Quando $T_{r,i} > 1$, adota-se a expressão:

$$\alpha_i = [1 + c_1(1 - T_{r,i}^{1/2})]^2$$

Para casos em que temperatura reduzida seja inferior a um ($T_{r,i} < 1$), o coeficiente α_i deve ser calculado pela seguinte expressão:

$$\alpha_i = [1 + c_1(1 - T_{r,i}^{1/2}) + c_2(1 - T_{r,i}^{1/2}) + c_3(1 - T_{r,i}^{1/2})]^2$$

Os termos c_1 , c_2 , e c_3 são constantes que foram determinadas para diferentes componentes puros. O simulador Aspen Plus® possui em seu banco de dados os valores dessas constantes para o vasto número de componentes puros. A introdução dessas constantes tornam os resultados referentes a misturas com componentes polares mais confiáveis.

A segunda modificação diz respeito ao cálculo do parâmetro a para misturas. O modelo PSRK adota para tal uma regra de mistura proposta por Michelsen (1990) que relaciona o parâmetro a de misturas com a energia de Gibbs em excesso que utiliza a pressão zero como referência (g_0^E), conforme a expressão a seguir:

$$a = b \left[\frac{g_0^E}{A_1} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A_1} \sum x_i \ln \frac{b}{b_i} \right]$$

A energia de Gibbs em excesso é calculada pelo método UNIFAC, e é proposto por Michelsen (1990) que o parâmetro A_1 tenha valor igual a $-0,593$. No entanto, sabe-se que o método UNIFAC é adotado para sistemas de baixa pressão, o que limitaria o uso da regra de mistura de Michelsen (1990) a altas pressões. Sendo assim, Holderbaum e Gmehling (1991) propõem o uso da regra de mistura de Michelsen (1990) com uma modificação no parâmetro A_1 , cujo valor passa a ser $-0,64663$. Essa é uma aproximação por extrapolação que permite a predição de bons resultados quanto a sistemas de pressões elevadas. A adoção dessa expressão no cálculo do parâmetro a para misturas torna o modelo PSRK um modelo preditivo, pois não necessita da determinação de parâmetros que dependem de ajustes com dados empíricos, como o parâmetro de interação binário (k_{ij}).

3.2.1.4 PC-SAFT

Nos últimos anos, as equações de estado de ordem superior têm ganhado destaque na engenharia química. Essas equações de ordem superior são expressões obtidas a partir da física estatística. Nesta categoria de equações de estado destaca-se a *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT) e suas derivações, cuja mais comum é a *Perturbed Chain – SAFT* (PC-

SAFT) (Diamantonis et al., 2013). O modelo PC-SAFT foi proposto por Gross e Sadowski (2000) e faz uso da equação de estado SAFT modificada. A modificação consiste na mudança do fluido de referência adotado. Para a equação de estado SAFT, adota-se como referência um fluido cujas moléculas têm a forma de esferas duras. Já a equação de estado *Perturbed Chain – SAFT* adota um fluido de referência formado por moléculas que cujo formato é de cadeias duras. Ou seja, no modelo PC-SAFT as moléculas são consideradas como cadeias formadas por uma série de esferas duras, onde cada esfera representa um segmento. A mudança do fluido de referência implica em poder aplicar a equação de estado SAFT modificada para sistemas de fluidos compostos por pequenas e grandes moléculas.

O modelo PC-SAFT é baseado na teoria de perturbação. Essa teoria avalia as perturbações sofridas por uma molécula devido às interações intermoleculares do tipo repulsão e atração. Para contabilizar as interações repulsivas o modelo faz uso da adoção do fluido de referência do tipo cadeia dura (*hard-chain*), já para as forças de atração têm-se contribuições dependendo do tipo de dispersão, polaridade e associação entre as moléculas. Assim, a equação de estado PC-SAFT pode ser escrita, de forma generalizada, como um somatório dos termos de energia livre residual de Helmholtz, onde cada um dos termos se devem a um tipo de interação molecular do sistema:

$$\begin{aligned} \frac{A^{res}(T, \rho)}{NRT} &= \frac{a^{res}(T, \rho)}{RT} = \frac{a(T, \rho)}{RT} - \frac{a^{ideal}(T, \rho)}{RT} \\ &= \frac{a^{hard-chain}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{dispersão}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{associação}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{polar}(T, \rho)}{RT} \end{aligned}$$

Para componentes puros, a equação de estado PC-SAFT requer a introdução de três parâmetros que ditam características quanto a estrutura da molécula. Estes parâmetros são: o número de segmentos (m) – a equação PC-SAFT assume que a molécula é formada por esferas duras ligadas entre si que constituem assim uma cadeia dura, e o parâmetro m indica a quantidade de esferas que constituem a cadeia, ou seja, o número de segmentos; o diâmetro do segmento (σ) – assume-se que cada segmento tem o formato de uma esfera, assim, informa-se o diâmetro equivalente a geometria esférica do segmento; a energia devido as interações de dispersão entre os segmentos (ε). Esses parâmetros foram obtidos a partir de ajustes com dados experimentais de componentes puros e podem ser encontrados na literatura. O

simulador Aspen Plus® possui em seu banco de dados estes parâmetros e outros parâmetros referentes ao modelo PC-SAFT.

Para que o modelo possa ser utilizado também em cálculos de misturas são introduzidos no modelo os parâmetros ε_{mix} e σ_{mix} que são determinados pelas seguintes equações de mistura:

$$\sigma_{mix}^3 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3}{(\sum_{i=1}^n x_i m_i)^2}$$

$$\varepsilon_{mix} \sigma_{mix}^3 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{(\sum_{i=1}^n x_i m_i)^2}$$

Onde,

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij})$$

Vê-se a dependência da equação de estado PC-SAFT para com o parâmetro de interação binário (k_{ij}).

3.2.2 Obtenção dos parâmetros de interação binário

Em alguns modelos termodinâmicos, a interação molecular é contabilizada por meio do parâmetro de interação binário (k_{ij}), o qual leva em conta a interação entre pares de moléculas. A escolha desse parâmetro não é trivial, seja para sistemas simples ou complexos. O ideal é que esse parâmetro seja ajustado de modo a representar, com a maior acuracidade possível, dados de equilíbrio da mistura em questão (Privat e Jaubert, 2012). Foi verificado, no subitem anterior (3.2.1), que dos modelos escolhidos para estudo neste projeto o RK-SOAVE, o PENG-ROB e o PC-SAFT possuem no equacionamento das suas equações de estado o parâmetro k_{ij} . Já o modelo PSRK, por ser um modelo preditivo independente de especificações advindas de dados empíricos, não possui o parâmetro de interação binário.

A influência do parâmetro de interação binário no cálculo de equilíbrio de fases, para as equações de estado que o contém, é significativa e por isso requer atenção à escolha do mesmo (Mutelet e Jaubert, 2004). Para ilustrar essa influência, a Figura 10 apresenta diversos diagramas de fases para um mesmo sistema, 2,2,4-trimetil-pentano (1) + tolueno (2),

a 60°C, onde os dados foram obtidos pela equação de estado Peng Robinson com diferentes valores para o parâmetro de interação binário k_{12} (Privat e Jaubert, 2012).

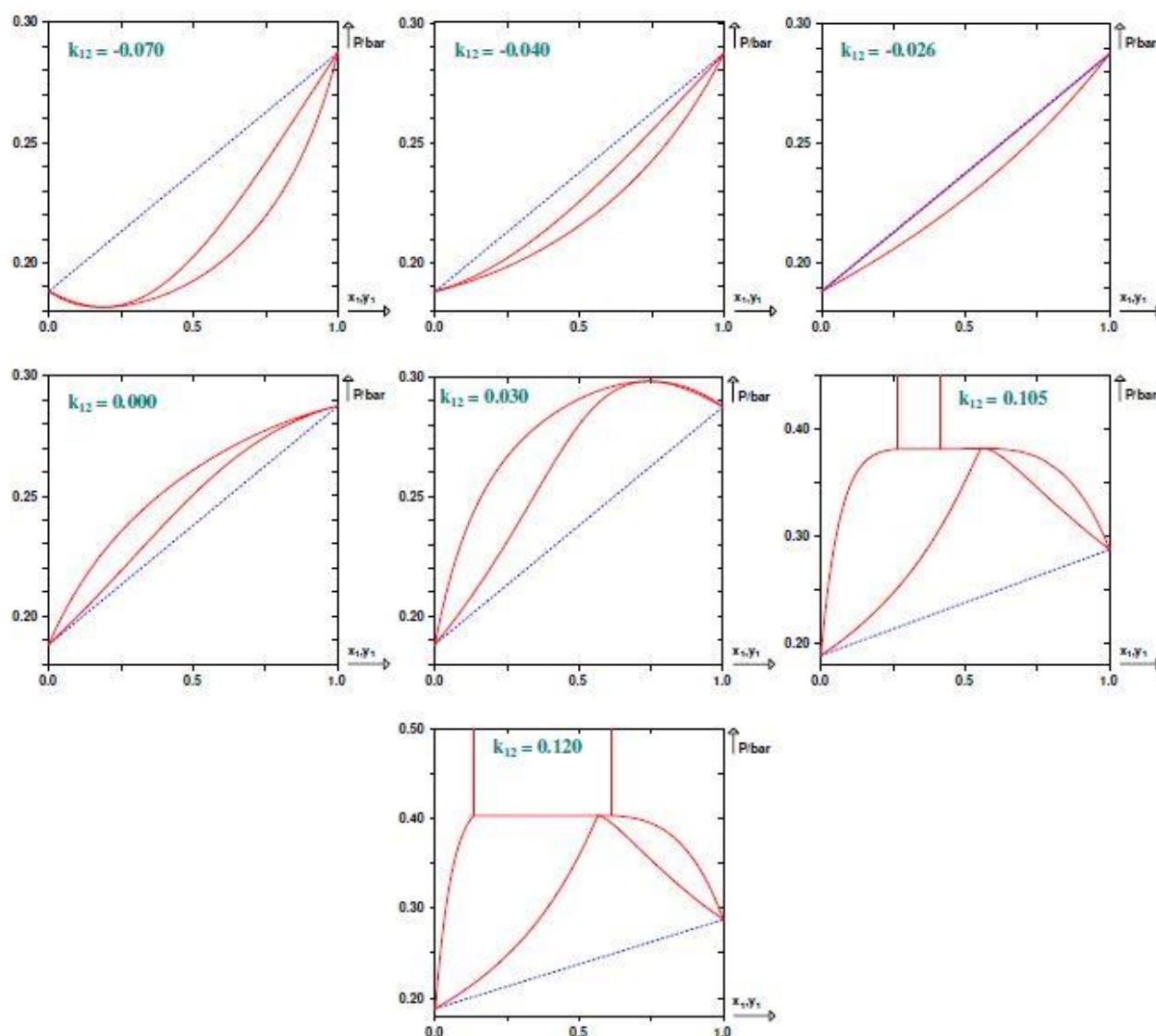


Figura 10. A influência do parâmetro de interação binário k_{12} nos cálculos de equilíbrio a partir da equação de estado Peng Robinson para o sistema 2,2,4-trimetil-pentane (1) + tolueno (2) a 60°C (Adaptado de Private e Jaubert, 2012)

Antes de realizar a simulação de um determinado processo alguns pontos devem ser verificados, como, por exemplo, se no banco de dados do simulador estão presentes todos os componentes do sistema a ser estudado, assim como todos os parâmetros necessários para obtenção das propriedades do componente puro e da mistura do sistema em questão, e o parâmetro de interação binário é de fato um dos mais importantes dentre todos os parâmetros.

O parâmetro de interação binário é uma função da temperatura. Ou seja, ao variar a temperatura do sistema, haverá uma variação do parâmetro de interação binário do par de moléculas de interesse. O formato destas funções pode diferir de acordo com o modelo termodinâmico. A Tabela 9 apresenta as funções de obtenção do parâmetro de interação binários para os modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE.

Tabela 9. Equações para o cálculo do parâmetro de interação binário para os modelos PC-SAFT, PENG-ROB e RK-SOAVE em função da temperatura (K)

Modelo Termodinâmico	Função para determinar o parâmetro de interação binário
PC-SAFT	$k_{ij} = A_{ij} + B_{ij}/(T/298,5) + C_{ij} \ln(T/298,5) + D_{ij}(T/298,5) + E_{ij}(T/298,5)^2$
PENG-ROB	$k_{ij} = A_{ij} + B_{ij}T + C_{ij}/T$
RK-SOAVE	$k_{ij} = A_{ij} + B_{ij}T + C_{ij}/T$

Para as equações apresentadas na Tabela 9, os termos A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} , D_{ij} , e E_{ij} são coeficientes constantes obtidos por meio de regressão matemática de dados empíricos de equilíbrio termodinâmico. O simulador apresenta em seu banco de dados os valores destes coeficientes para uma vasta variedade de pares binários. Caso o simulador não possua no banco de dados os coeficientes para o cálculo do parâmetro de interação binário de interesse do usuário, então a inserção destes deverá ser feita.

No presente projeto, para os pares binários em que não estavam contabilizados no banco de dados do simulador os coeficientes constantes para o cálculo de k_{ij} dos diferentes modelos termodinâmicos, fez-se primeiro uma busca na literatura aberta para verificar o valor dos coeficientes ausentes. Quando não encontrados, buscou-se também na literatura aberta por dados de equilíbrio referentes a pontos isotérmicos de uma curva de equilíbrio líquido-vapor pelos quais fosse possível a obtenção destes parâmetros por meio de regressão matemática. A partir de dados de equilíbrio obtidos da literatura, os cálculos de regressão foram realizados no próprio simulador, através do bloco *Properties* adotando o modo de corrida (*mode run*) *Regression*. Neste modo de corrida cria-se uma pasta para que os cálculos de regressão de um determinado conjunto de dados possam ser executados. Uma ressalva deve ser feita quanto aos coeficientes da equação referente ao modelo PC-SAFT: a regressão matemática é realizada apenas para os termos A_{ij} e B_{ij} , ou seja, a equação é truncada no segundo termo. Esta medida é recomendada pelo próprio simulador como uma forma de minimizar os erros tendo

em vista que a equação é um polinômio complexo com termos que podem inferir incerteza nos valores obtidos.

A metodologia para a execução das regressões por meio do simulador comercial Aspen Plus® é apresentada no Apêndice B da dissertação.

Após a obtenção dos coeficientes para o cálculo do parâmetro de interação binário de interesse, foram gerados dados de equilíbrio para cada modelo termodinâmico já adotando os coeficientes obtidos via regressão para os cálculos de k_{ij} . Os dados foram gerados a partir da ferramenta do simulador *Binary Analysis*, a qual permite gerar dados de equilíbrio para formar diagramas do tipo T_{xy} ou P_{xy} de uma mistura binária. Os dados calculados pelo software Aspen Plus® foram comparados com os dados da literatura a fim de verificar a validade dos coeficientes obtidos via regressão matemática.

3.2.3 Análise comparativa entre os diferentes modelos termodinâmicos

Foi feito um estudo preliminar voltado à escolha do modelo termodinâmico que deverá ser adotado nas simulações do processo de absorção física para captura de dióxido de carbono presente no gás natural advindo dos poços de petróleo de águas profundas fazendo uso de uma coluna de recheio rotativo. O estudo termodinâmico consistiu numa análise comparativa entre os diferentes modelos termodinâmicos, a qual foi realizada para sistemas binários do tipo solvente/CO₂.

Buscou-se na literatura dados isotérmicos de equilíbrio do tipo *pressão parcial de dióxido de carbono em função da composição molar na fase líquida* para os sistemas binários de interesse. Esses dados foram comparados com dados de equilíbrio obtidos pelo simulador para os diferentes modelos termodinâmicos em estudo – PC-SAFT, PENG-ROB, RK-SOAVE, e PSRK. A comparação entre os dados experimentais e os dados calculados foi realizada por meio de gráficos do tipo pressão parcial de CO₂ em função do *load*. O *load* é um número adimensional que expressa a razão entre o número de moles do gás ácido, neste caso o CO₂, e o número de moles do solvente, ambos na fase líquida.

Na literatura é possível encontrar trabalhos que adotam diversas formas de comparar dados de equilíbrio experimentais com dados de equilíbrio calculados para avaliar a adoção de modelos termodinâmicos. Dentre as diferentes formas de avaliação, a escolha da comparação gráfica por meio da relação entre a pressão parcial de dióxido de carbono e o *load* consistiu no fato de que avaliar a composição de dióxido de carbono na fase gasosa em função da solubilidade desse gás num solvente adotado compõe o objetivo principal deste projeto, e a solubilidade do dióxido de carbono é nitidamente observada pelo *load* tendo em

vista que tal número expressa a razão entre o número de mols de um gás ácido absorvido na fase líquida e o número de mols do absorvente também na fase líquida, indicando assim, por exemplo, que quanto maior o *load*, maior será a solubilidade do gás ácido no solvente.

O gás ácido estudado no presente projeto é o dióxido de carbono, e os solventes são o DEPG, o NMP e o PC. Sendo assim, para cada modelo termodinâmico gerou-se dados de equilíbrio para os pares binários: DEPG /CO₂, PC /CO₂, e NMP /CO₂. Os dados gerados, assim como os dados da literatura, são do tipo *Px*, ou seja, pressão em função da composição molar do gás na fase líquida à temperatura constante. Como a comparação gráfica escolhida adota o *load* e não somente a composição do gás na fase líquida, determinou-se o *load* tanto para os dados da literatura como para os dados calculados.

O método de cálculo para determinar o *load* é apresentado a seguir:

- a) Determinação do número de mols de solvente e o número de mols de CO₂ na fase líquida – O número de mols de CO₂ na fase líquida assim como o número de mols de solvente podem ser calculados da seguinte forma:

$$\begin{aligned} no\ mols_{CO_2} &= n\ mols_{total} \times x_{CO_2} \\ no\ mols_{solvente} &= n\ mols_{total} \times x_{solvente} \end{aligned}$$

- b) Determinação do *load*:

Sabe-se que

$$load = \left(\frac{\text{número de mols de dióxido de carbono na fase líquida}}{\text{número de mols de solvente na fase líquida}} \right)_{\text{equilíbrio}}$$

$$\therefore load = \left(\frac{n\ mols_{total} \times x_{CO_2}}{n\ mols_{total} \times x_{solvente}} \right)_{\text{equilíbrio}}$$

Assim,

$$load = \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{solvente}} \right)_{\text{equilíbrio}}$$

Onde:

- $n\ mols_{total}$ é o número total de mols na fase líquida;
- x_{CO_2} é a fração molar de CO₂ na fase líquida no equilíbrio;
- $x_{solvente}$ é a fração molar de solvente na fase líquida;
- A fração molar de solvente na fase líquida é dada como:

$$x_{solvente} = (1 - x_{CO_2}).$$

A ferramenta *Binary Analysis* do simulador Aspen Plus® foi utilizada para gerar os dados de equilíbrio usados na análise comparativa dos modelos termodinâmicos.

3.3 **Estudo quanto ao uso de diferentes solventes para captura de CO₂ por meio do processo de absorção física em colunas de recheio rotativo**

Como foi visto, uma série de solventes físicos podem ser adotados para o processo de captura de CO₂. Dentre o mais usuais optou-se por avaliar o potencial do uso dos solventes DEPG (Dimetil Éter de Polietileno Glicol), PC (Carbonato de Propileno), e o NMP (N-Metil-2-Pirrolidona) em uma coluna de recheio rotativo, equipamento absorvedor estudado no presente projeto.

O estudo do potencial de uso destes solventes em uma RPB consistiu inicialmente em avaliar, por meio de simulações base, a vazão molar necessária de cada solvente para que o gás tratado estivesse dentro das especificações exigidas. Em seguida, foi feita uma análise de sensibilidade para verificar como algumas variáveis operacionais interferem no processo de absorção. As tendências avaliadas nestas duas etapas de estudo, além de servirem como um estudo inicial para avaliar o potencial dos solventes, também pode demonstrar, ao final, se a adaptação feita no simulador Aspen Plus® para simulação de uma RPB foi satisfatória.

3.3.1 **Caracterização do estado da corrente gasosa no processo**

Antes de iniciar as simulações, primeiro fez-se a caracterização do estado da corrente gasosa no processo. Essa etapa é necessária para que seja averiguado se a corrente hipotética de gás azedo na alimentação, ou ao longo do processo, de fato estará no estado gasoso.

O simulador Aspen Plus® permite que a caracterização seja feita tendo em vista que em seu banco de dados é possível encontrar os valores quanto a pressão e temperatura crítica de cada componente puro presente na mistura do gás azedo, e, por conseguinte, informando a composição da corrente hipotética, é possível determinar pelo simulador a pressão e temperatura crítica da mistura gasosa. Se a temperatura da corrente gasosa na alimentação avaliada neste projeto, assim como a temperatura de operação da coluna, for superior à temperatura crítica da mistura que compõe o gás, então pode ser garantido que a corrente gás azedo na alimentação está, de fato, no estado gasoso.

3.3.2 Simulações quanto à captura de CO₂ por meio de absorção física em colunas do tipo RPB

Para um estudo inicial quanto à adoção de diferentes solventes físicos para captura de dióxido de carbono através de uma coluna de recheio rotativo, foram realizadas no simulador Aspen Plus® uma série de simulações aqui denominadas por simulações base. Para os três solventes avaliados (DEPG, NMP, e PC) essas simulações apresentam as mesmas condições de operação e especificações de projeto do equipamento, ou seja, foi adotado um padrão para o estudo de todos os solventes. A Tabela 22, presente no subitem 4.2.2, apresenta os dados referentes ao padrão adotado nas simulações. O objetivo de executar essas simulações consistiu em avaliar a quantidade de solvente necessário para captura do dióxido de carbono presente na corrente de gás ácido de modo a se obter uma fração molar de CO₂ no gás de saída igual ou inferior a 0,03. Essa composição de dióxido de carbono do gás natural comercial é uma recomendação feita pela Resolução ANP nº 16 de 17 de junho de 2008. Avaliou-se também a absorção dos hidrocarbonetos presentes no gás azedo pelos solventes em estudo, tendo em vista que este é um parâmetro importante que deve ser levado em consideração na adoção de um processo de separação e do solvente a ser escolhido.

3.3.3 Análises de Sensibilidade

A fim de averiguar o comportamento de cada solvente em diferentes condições operacionais no processo de absorção física para captura de dióxido de carbono em uma RPB, realizou-se um estudo por meio de análise de sensibilidade.

Para cada solvente, foram gerados dados referentes à razão L/G e fração molar de dióxido de carbono presente no gás tratado após o processo de absorção variando alguns parâmetros operacionais. A razão L/G expressa a razão entre o líquido na alimentação do processo e o gás que também alimenta o processo. No presente trabalho o líquido é vazão molar de entrada do solvente físico (DEPG, NMP, e PC), e o gás é a mistura hipotética que compõe a corrente de gás natural a ser tratado.

Os parâmetros operacionais avaliados foram a temperatura do solvente na alimentação e a pressão de operação da coluna, os quais são parâmetros termodinâmicos importantes do processo.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em duas partes. A primeira parte refere-se à avaliação para diferentes modelos termodinâmicos a fim de averiguar, a princípio, quais modelos poderiam ser adotados nas simulações a serem executadas no projeto. Na segunda parte dos resultados é mostrado um estudo comparativo entre os resultados obtidos para o uso de diferentes solventes na captura de dióxido de carbono através de absorção física em colunas de recheio rotativo (*Rotating Packed Bed* - RPB). E, além do estudo comparativo entre os diferentes solventes, também são apresentados resultados referentes a análises de sensibilidade para cada sistema do tipo solvente mais mistura de gás azedo, a fim de avaliar o comportamento do processo de absorção numa RPB ao variar alguns parâmetros do processo.

4.1 Avaliação dos modelos termodinâmicos

4.1.1 Obtenção dos parâmetros de interação binários

Como já foi dito, a determinação do parâmetro de interação binário é importante e não deve ser ignorado ao adotar-se um modelo termodinâmico. O software Aspen Plus® não possui em seu banco de dados todos os parâmetros requeridos para os pares de componentes das misturas estudadas neste trabalho, sendo assim necessário que os mesmos fossem determinados.

Alguns dos parâmetros adotados neste trabalho foram retirados do banco de dados do simulador. Outros foram determinados matematicamente por meio de regressão matemática executada no próprio simulador a partir de dados experimentais de equilíbrio também encontrados na literatura. No entanto, para alguns casos, não foi possível encontrar na literatura aberta os parâmetros de interação binários ou mesmo dados experimentais de equilíbrio que permitissem a aplicação de regressão matemática. Para estes casos adotou-se um valor de parâmetro de interação binário nulo.

Vale ressaltar que os pares binários formados por hidrocarbonetos possuem parâmetros de interação binários presentes no banco de dados do simulador Aspen Plus® para todos os modelos termodinâmicos avaliados neste trabalho, e, portanto, não foi necessária a determinação dos mesmos. Sendo assim, os subitens 4.1.1.1, 4.1.1.2, e 4.1.1.3 apresentam os estudos feitos a fim de determinar os parâmetros de interação binários apenas para pares formados por um determinado solvente e um componente do gás azedo.

4.1.1.1 Determinação dos parâmetros de interação binários para o solvente DEPG

Verificou-se inicialmente quais parâmetros de interação binários, k_{ij} , constavam no banco de dados do simulador Aspen Plus® para os pares formados entre os componentes da mistura de gás azedo e o solvente DEPG. A Tabela 10 apresenta o que foi verificado em cada modelo termodinâmico quanto aos parâmetros de interação binários.

Tabela 10. Pares do tipo *solvente (DEPG) / componente do gás (CO₂, C1, C2, C3 ou C4)* cujos parâmetros de interação binários (k_{ij}) podem ser encontrados ou estão ausentes no banco de dados do simulador; Onde: C1 = Metano, C2 = Etano, C3 = Propano, e C4 = Butano.

Pares binários com k_{ij} presente no simulador			Pares binários com k_{ij} ausente no simulador		
PC-SAFT	RK-SOAVE	PENG-ROB	PC-SAFT	RK-SOAVE	PENG-ROB
DEPG / CO ₂	-	-	-	DEPG / CO ₂	DEPG / CO ₂
-	-	-	DEPG / C1	DEPG / C1	DEPG / C1
-	-	-	DEPG / C2	DEPG / C2	DEPG / C2
-	-	-	DEPG / C3	DEPG / C3	DEPG / C3
-	-	-	DEPG / C4	DEPG / C4	DEPG / C4

Fez-se então uma busca na literatura aberta pelos parâmetros ausentes, no entanto não se obteve sucesso. Buscou-se, então, na literatura e no banco de dados do simulador, por dados experimentais de equilíbrio que permitissem a execução de uma regressão matemática. Para os pares DEPG/C2, DEPG/C3 e DEPG/C4 não foram encontrados, dentro da literatura aberta, dados experimentais de equilíbrio, logo, para estes pares considerou-se k_{ij} nulo. Para os demais pares, DEPG/CO₂ e DEPG/C1, obtiveram-se valores para os parâmetros de interação binários por meio de regressão matemática no simulador a partir de dados experimentais encontrados no trabalho de Rayer et al. (2012).

Os subitens 4.1.1.1.1 e 4.1.1.1.2 apresentam os resultados quanto às regressões realizadas para obtenção dos parâmetros de interação binários dos pares DEPG/CO₂ e DEPG/C1, respectivamente.

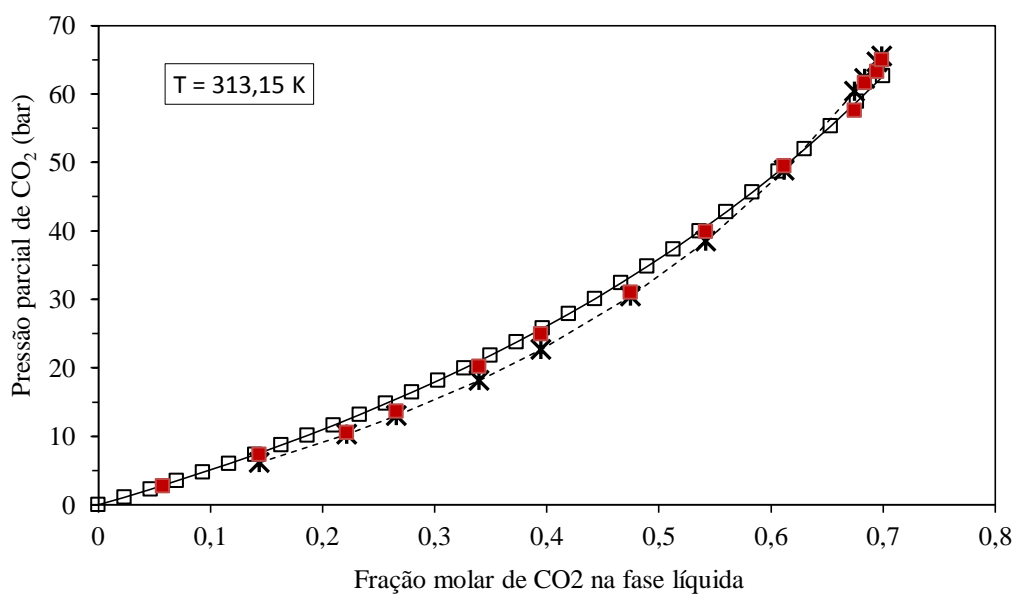
4.1.1.1.1 Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par DEPG/CO₂

Por meio de regressão matemática dos dados de equilíbrio obtidos por Rayer et al. (2012) para mistura DEPG/CO₂ a temperaturas de 313,15 e 323,15 K, obtiveram-se os coeficientes (A_{ij} , B_{ij} , e C_{ij}) para o cálculo dos parâmetros de interação binários (k_{ij}) referentes aos modelos PENG-ROB e RK-SOAVE. Tais coeficientes estão apresentados na Tabela 11, onde também constam, para o modelo PC-SAFT, os valores dos parâmetros A_{ij} e B_{ij} retirados do banco de dados do simulador.

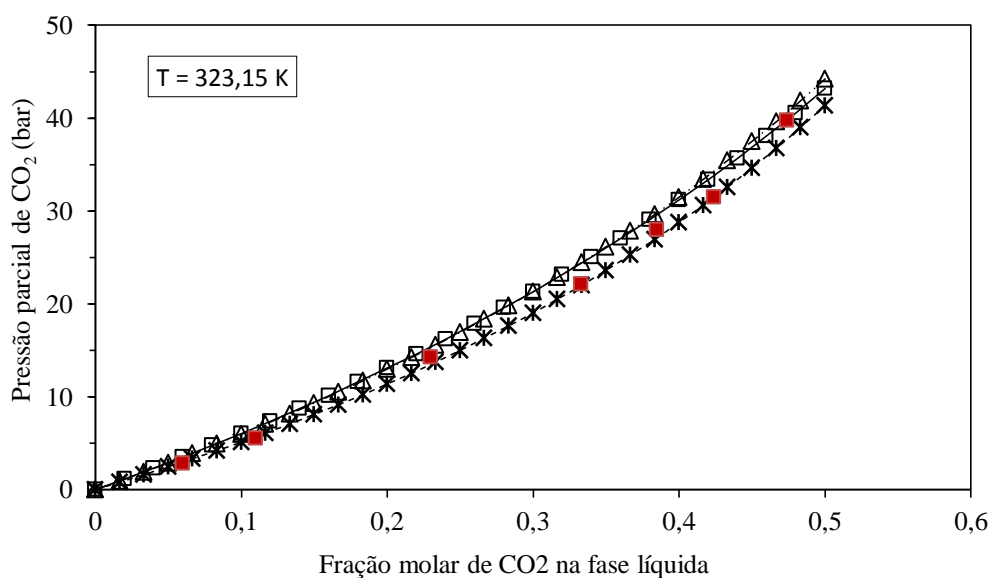
Tabela 11. Parâmetros de interação binários determinados para o par DEPG/CO₂ referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE

Parâmetro	PC-SAFT	PENG-ROB	RK-SOAVE
A_{ij}	0,0908	8,0866	11,3792
B_{ij}	- 0,0344	- 0,0136	- 0,0181
C_{ij}	—	- 1246,90	- 1860,55

Para averiguar a coerência dos dados obtidos, foram gerados dados de equilíbrio para cada modelo termodinâmico fazendo uso dos parâmetros de interação binários da Tabela 11 a fim de compará-los com dados experimentais de equilíbrio obtidos por Rayer et al. (2012), como pode ser visto na Figura 11.



(a) Dados obtidos para temperatura do sistema em 313,15K



(b) Dados obtidos para temperatura do sistema em 323,15K

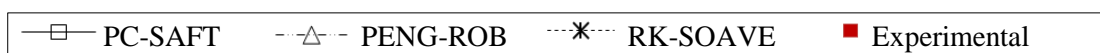


Figura 11. Comparação entre os dados experimentais retirados de Rayer et al. (2012) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão para o par DEPG/ CO_2 às temperaturas de (a) 313,15 K, e (b) 323,15 K

Analisando a Figura 11, pode-se verificar que os parâmetros de interação binários regredidos para o modelo PENG-ROB e RK-SOAVE, assim como os parâmetros referentes ao modelo PC-SAFT, ajustam-se bem aos dados experimentais obtidos por Rayer et al. (2012). Logo, os dados presentes na Tabela 11 foram adotados neste trabalho como parâmetros de interação binários para o par DEPG/CO₂ de acordo com os respectivos modelos termodinâmicos.

4.1.1.1.2 Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par DEPG/C1

Não havendo no banco de dados do simulador Aspen Plus® os valores dos parâmetros de interação binários para o par DEPG/C1 referente aos modelos PC-SAFT, RK-SOAVE e PENG-ROB, realizou-se então regressão matemática dos dados obtidos experimentalmente por Rayer et al. (2012) à temperatura de 298,15 K. Os valores dos parâmetros obtidos via regressão estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros de interação binários determinados para o par DEPG/C1 referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE

Parâmetro	PC-SAFT	PENG-ROB	RK-SOAVE
A_{ij}	0,2189	6,8595	8,5897
B_{ij}	- 0,1710	- 0,0125	- 0,0152
C_{ij}	—	- 1023,90	- 1336,88

A consistência dos dados obtidos via regressão numérica foi avaliada comparando graficamente dados de equilíbrio gerados pelo simulador com os dados experimentais obtidos por Rayer et al. (2012), o que pode ser verificado na Figura 12.

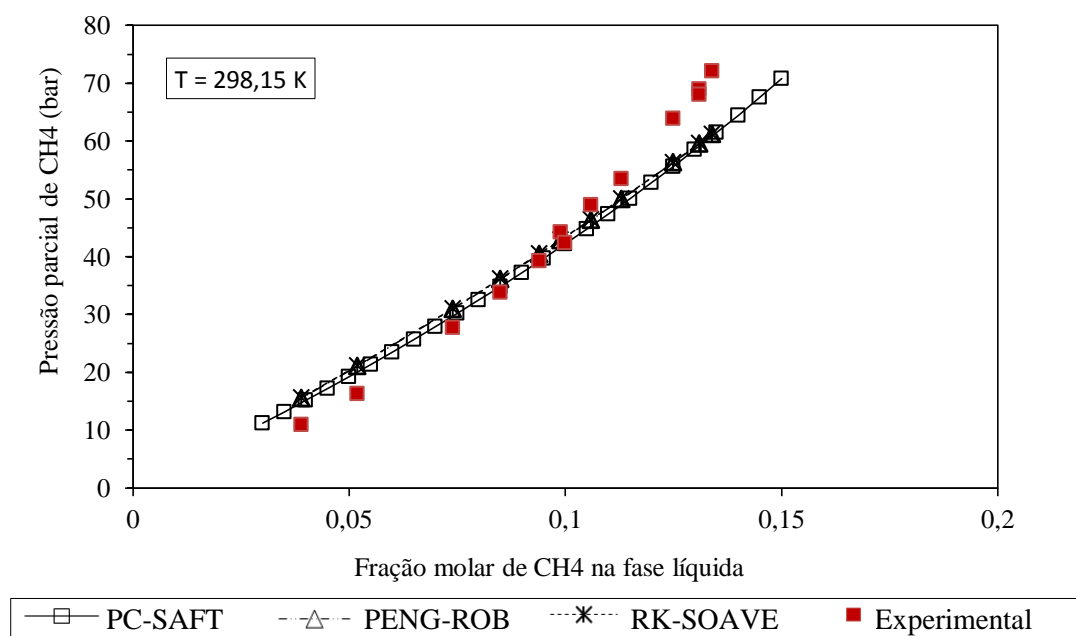


Figura 12. Comparação entre os dados experimentais retirados de Rayer et al. (2012) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão para o par DEPG/C1 à temperatura de 298,15 K

Verifica-se que, de acordo com a Figura 12, os dados de equilíbrio gerados para os modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE, ajustam-se bem aos dados experimentais obtidos por Rayer et al. (2012). Os pontos calculados e os pontos experimentais seguem a mesma tendência. Porém, vale ressaltar, que para pressões parciais de metano acima de 50 bar observou-se que os dados calculados tendem a distanciar-se dos dados experimentais, de modo que o primeiro apresenta para o sistema uma fração molar de CH₄ um pouco superior ao segundo para um dado valor de pressão parcial.

4.1.1.2 Determinação dos parâmetros de interação binários para o solvente PC

A Tabela 13 apresenta quais os parâmetros de interação binários ausentes no banco de dados do simulador.

Tabela 13. Pares do tipo *solvente (PC) + componente do gás (CO₂, C1, C2, C3, ou C4)* cujos parâmetros de interação binários (k_{ij}) podem ser encontrados ou estão ausentes no banco de dados do simulador; Onde: C1 = Metano, C2 = Etano, C3 = Propano, e C4 = Butano.

Pares binários com k_{ij} presente no simulador			Pares binários com k_{ij} ausente no simulador		
PC-SAFT	RK-SOAVE	PENG-ROB	PC-SAFT	RK-SOAVE	PENG-ROB
-	-	-	PC / CO ₂	PC / CO ₂	PC / CO ₂
-	-	-	PC / C1	PC / C1	PC / C1
-	-	-	PC / C2	PC / C2	PC / C2
-	-	-	PC / C3	PC / C3	PC / C3
-	-	-	PC / C4	PC / C4	PC / C4

Assim como para o solvente DEPG, também não foram encontrados na literatura os valores dos coeficientes para obtenção dos parâmetros de interação binários dos pares apresentados na Tabela 13. Fez-se, então, uma busca por dados experimentais de equilíbrio que permitissem, por meio de regressão linear, a obtenção de tais coeficientes, e encontraram-se apenas dados experimentais na literatura aberta para os pares PC/CO₂ e PC/C1. Sendo assim, para os demais pares, adotou-se k_{ij} nulo em todos os modelos termodinâmicos.

Os subitens 4.1.1.2.1 e 4.1.1.2.2 apresentam os resultados quanto as regressões realizadas para obtenção dos parâmetros de interação binários dos pares PC/CO₂ e PC/C1, respectivamente.

4.1.1.2.1 Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par PC/CO₂

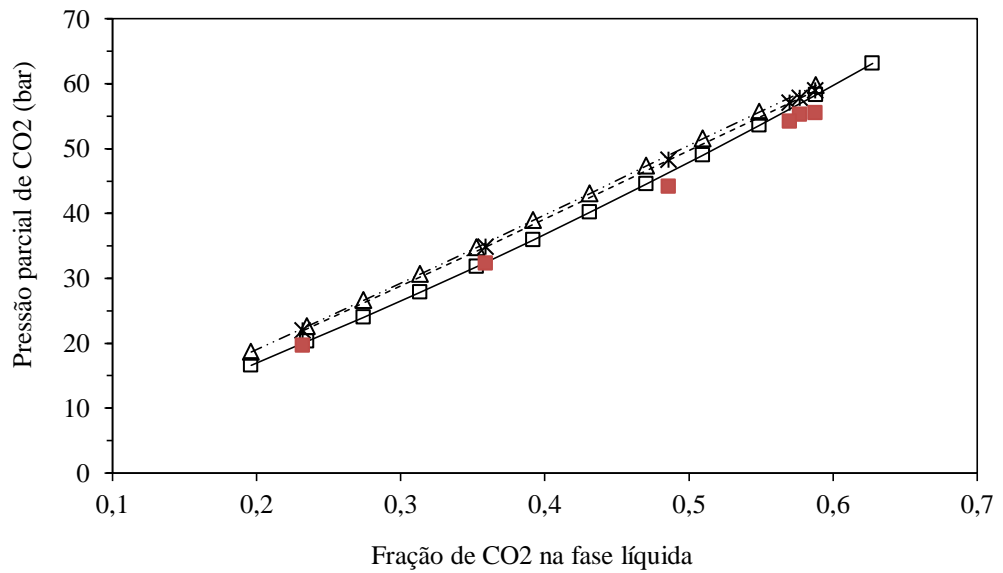
Os valores dos coeficientes para cálculo dos parâmetros de interação binários para o par PC/CO₂ apresentados na Tabela 14 foram obtidos via regressão matemática de dados experimentais de equilíbrio, a temperaturas de 300 e 311 K, retirados do trabalho de Mantor et al. (1982).

Tabela 14. Parâmetros de interação binários determinados para o par PC/CO₂ referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE

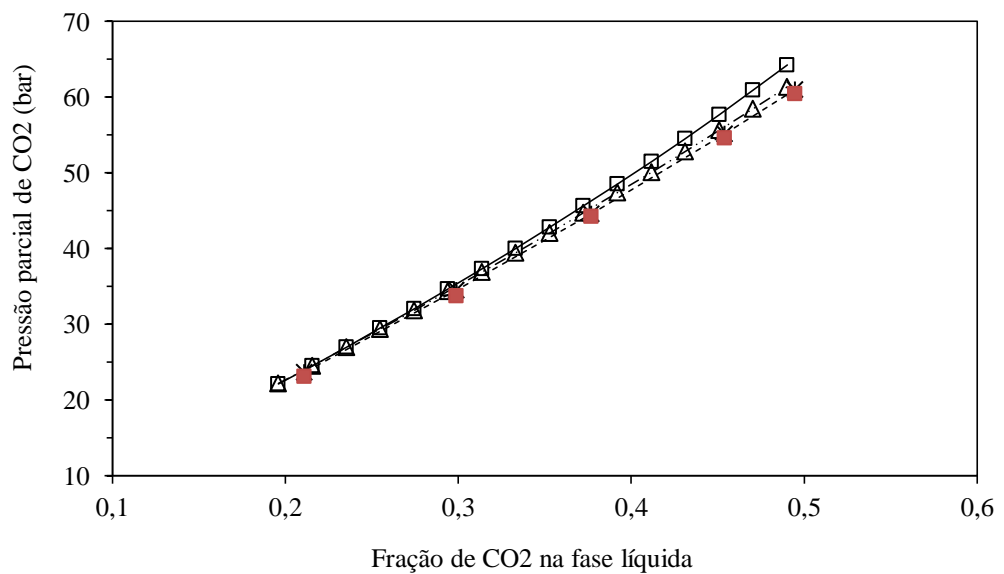
Parâmetro	PC-SAFT	PENG-ROB	RK-SOAVE
-----------	---------	----------	----------

A_{ij}	0	- 0,8302	- 0,8952
B_{ij}	0	0,0011	0,0012
C_{ij}	—	147,559	156,99

Para averiguar a validade destes coeficientes, comparou-se graficamente dados de equilíbrio obtidos via simulação com dados experimentais do trabalho de Mantor et al. (1982), como pode ser visto na Figura 13.



(a) Dados obtidos para temperatura do sistema em 300 K



(b) Dados obtidos para temperatura do sistema em 311 K

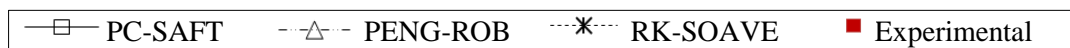


Figura 13. Comparação entre os dados experimentais retirados de Mantor et al. (2012) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão linear para o par PC/CO₂ a temperaturas de (a) 300 K, e (b) 311 K

Verifica-se, analisando a Figura 13, que com o uso dos coeficientes obtidos via regressão são gerados dados de equilíbrio que se ajustam bem aos dados experimentais adotados nesta comparação.

Vale ressaltar que para o modelo PC-SAFT adotou-se coeficientes nulos tendo em vista que, para k_{ij} igual a zero, os dados calculados ajustaram-se melhor aos dados experimentais, do que quando se adota os valores dos coeficientes obtidos via regressão matemática. Essa verificação com relação aos coeficientes nulos foi realizada para todos os pares de solvente em todos os modelos termodinâmicos. O par PC/CO₂ para o modelo PC-SAFT, foi único no qual adotar coeficientes nulos apresentou resultados melhores do que quando se adota os valores obtidos via regressão.

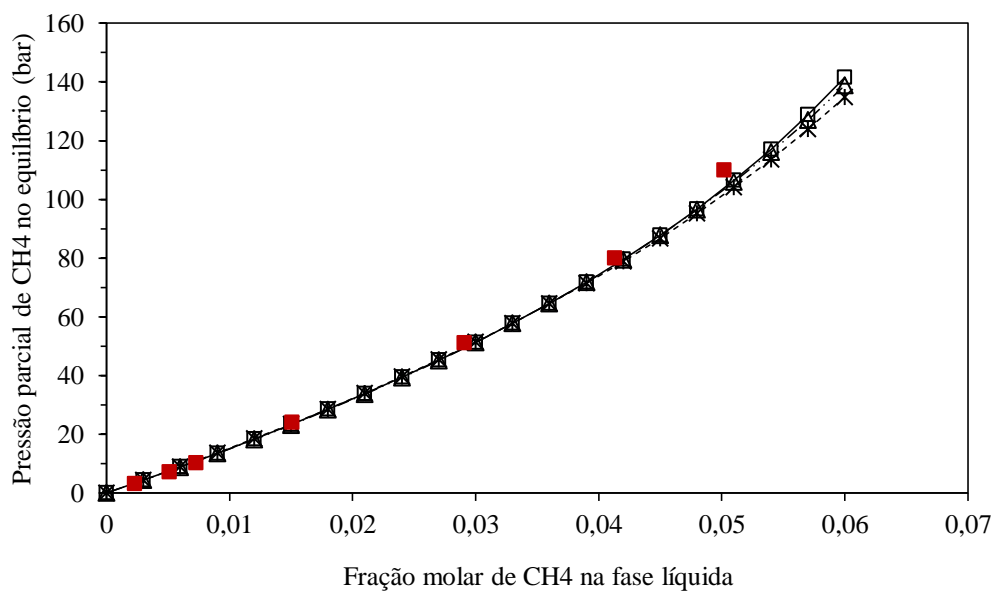
4.1.1.2.2 Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par PC/C1

Os valores dos coeficientes para cálculo dos parâmetros de interação binários obtidos via regressão matemática para o par PC/C1 estão presentes na Tabela 15. Tais coeficientes foram obtidos a partir de dados experimentais de equilíbrio, a temperaturas de 273,15 e 298,15 K, retirados do trabalho de Jou et al. (2015).

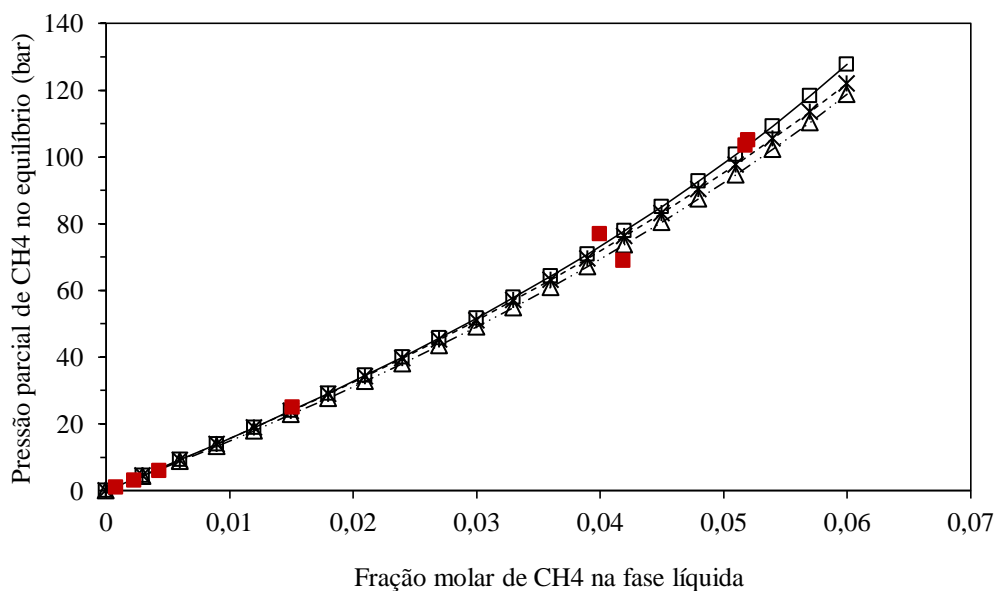
Tabela 15. Parâmetros de interação binários determinados para o par PC/C1 referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE.

Parâmetro	PC-SAFT	PENG-ROB	RK-SOAVE
A_{ij}	0,0693	0,32869	- 0,84979
B_{ij}	- 0,0499	- 0,00057	0,00148
C_{ij}	—	- 25,253	135,537

A Figura 14 apresenta uma comparação gráfica entre dados de equilíbrio gerados via simulação para os coeficientes apresentados na Tabela 15 e os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente por Jou et al. (2015).



(a) Dados obtidos para temperatura do sistema a 273,15 K



(b) Dados obtidos para temperatura do sistema a 298,15 K

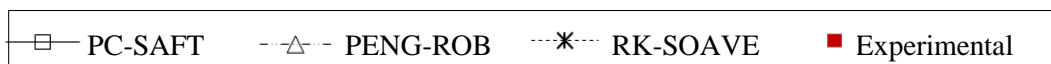


Figura 14. Comparação entre os dados experimentais retirados de Jou et al. (2015) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de

acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão linear para o par PC/C1 às temperaturas de (a) 273,15 K e (b) 298,15 K

Analisando a Figura 14, nota-se como os dados de equilíbrio gerados a partir da adoção dos coeficientes presentes na Tabela 15 ajustam-se bem aos dados experimentais retirados do trabalho de Jou et al. (2015).

4.1.1.3 Determinação dos parâmetros de interação binários para o solvente NMP

A Tabela 16 apresenta quais parâmetros de interação binários estão em falta no banco de dados do simulador para o solvente NMP.

Tabela 16. Pares do tipo *solvente (NMP) + componente do gás (CO₂, C1, C2, C3 ou C4)* cujos parâmetros de interação binários (k_{ij}) podem ser encontrados ou estão ausentes no banco de dados do simulador; Onde: C1 = Metano, C2 = Etano, C3 = Propano, e C4 = Butano.

Pares binários com k_{ij} presente no simulador			Pares binários com k_{ij} ausente no simulador		
PC-SAFT	RK-SOAVE	PENG-ROB	PC-SAFT	RK-SOAVE	PENG-ROB
-	-	-	NMP / CO ₂	NMP / CO ₂	NMP / CO ₂
-	-	-	NMP / C1	NMP / C1	NMP / C1
-	-	-	NMP / C2	NMP / C2	NMP / C2
-	-	-	NMP / C3	NMP / C3	NMP / C3
-	-	-	NMP / C4	NMP / C4	NMP / C4

Devido ao fato de não ter sido encontrado na literatura aberta os coeficientes para cálculo dos parâmetros de interação binários dos pares apresentados na Tabela 16, fez-se uma busca por dados experimentais, e encontrou-se apenas dados referentes aos pares NMP/CO₂ e NMP/C2. Para estes pares fez-se regressão matemática dos dados e obtiveram-se os coeficientes para o cálculo de k_{ij} . Já para os pares NMP/C1, NMP/C3 e NMP/C4 admitiu-se coeficientes nulos.

Os subitens 4.1.1.3.1 e 4.1.1.3.2 apresentam os resultados quanto as regressões realizadas para obtenção dos parâmetros de interação binários dos pares NMP/CO₂ e NMP/C2, respectivamente.

4.1.1.3.1 Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par NMP/CO₂

Os valores dos coeficientes para cálculo dos parâmetros de interação binários para o par NMP/CO₂ estão presentes na Tabela 17. Tais coeficientes foram obtidos via regressão matemática a partir de dados experimentais, a temperaturas de 298,15, 308,15 e 312,15 K, retirados do trabalho de Rajasingam et al. (2004).

Tabela 17. Parâmetros de interação binários determinados para o par NMP/CO₂ referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE

Parâmetro	PC-SAFT	PENG-ROB	RK-SOAVE
A_{ij}	0,24624	12,6526	- 1,2383
B_{ij}	- 0,20629	- 0,0216	0,00274
C_{ij}	–	-1825,17	139,299

A Figura 15 apresenta uma comparação gráfica entre dados de equilíbrio gerados pelo simulador adotando os coeficientes da Tabela 17, e dados experimentais de equilíbrio retirados do trabalho de Rajasingam et al. (2004). Por meio do gráfico apresentado na Figura 15 nota-se que os dados gerados via simulação para todos os modelos termodinâmicos seguem a mesma tendência dos dados experimentais.

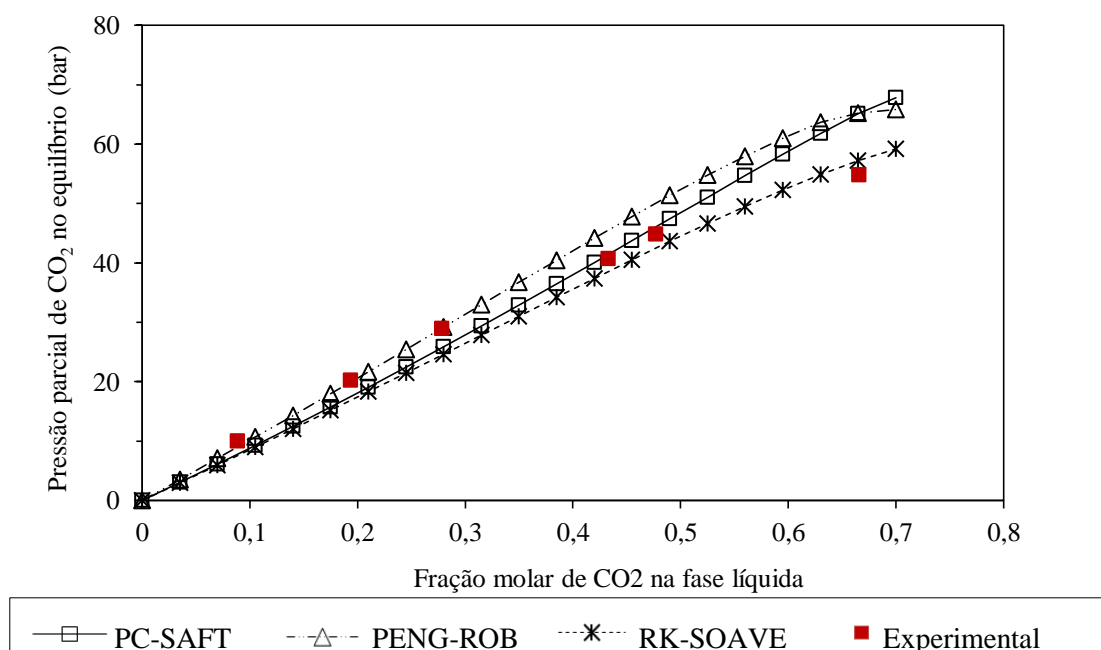


Figura 15. Comparação entre os dados experimentais retirados de Rajasingam et al. (2004) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão linear para o par NMP/CO₂ à temperatura de 298 K

4.1.1.3.2 Regressões de dados para obtenção de parâmetros de interação binários para o par NMP/C2

A Tabela 18 apresenta os coeficientes para o cálculo do parâmetro de interação binário em cada modelo termodinâmico para o par binário NMP/C2. Tais coeficientes foram obtidos via regressão matemática de dados experimentais de equilíbrio retirados do trabalho de Henni et al. (2006) à temperaturas de 263,15 e 298,15 K.

Tabela 18. Parâmetros de interação binários determinados para o par NMP/C2 referentes aos modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE

Parâmetro	PC-SAFT	PENG-ROB	RK-SOAVE
A_{ij}	0,02210	12,6526	0,88885
B_{ij}	0,01862	- 0,0216	- 0,00121
C_{ij}	—	-1825,17	-122,515

A Figura 16 ilustra uma comparação gráfica entre dados experimentais de equilíbrio à temperatura de 298 K retirados do trabalho de Henni et al. (2006) e dados de equilíbrio gerados pelo simulador adotando os coeficientes para cálculo dos parâmetros de interação binários mostrados na Tabela 18.

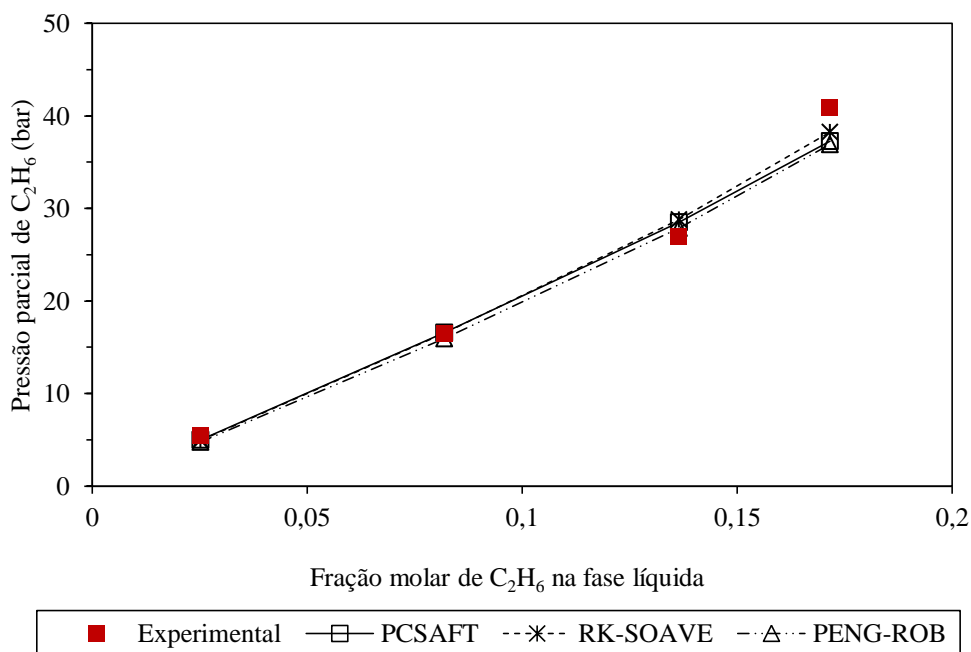


Figura 16. Comparação entre os dados experimentais retirados de Henni et al. (2006) e os dados gerados pelo simulador para diferentes modelos termodinâmicos de acordo com parâmetros do tipo k_{ij} determinados via regressão linear para o par NMP/C2 à temperatura de 298 K

Verifica-se por meio desta figura como os dados calculados para todos os modelos termodinâmicos ajustam-se bem aos dados experimentais, sugerindo, assim, a validade dos coeficientes obtidos via regressão matemática.

4.1.1.4 Conclusões quanto à obtenção dos parâmetros de interação binários

A determinação do parâmetro de interação binário ao adotar-se um modelo termodinâmico é de fundamental importância, pois pode interferir significativamente nos resultados obtidos. No entanto, não foi possível determinar todos os coeficientes para o cálculo de k_{ij} necessários neste trabalho. Isso se deve ao fato de não haver na literatura aberta trabalhos experimentais que apresentem dados de equilíbrio que possam ser usados para obtenção dos coeficientes por meio de regressão matemática. De acordo com buscas na literatura aberta, notou-se que é dada uma atenção maior a estudos quanto a misturas de

solventes físicos com dióxido de carbono. No entanto, estudos voltados à mistura de tais solventes com hidrocarbonetos ainda são escassos, e a maioria concentra-se na avaliação do metano. Assim, foi necessário assumir parâmetro de interação binário nulo para os pares de solvente/hidrocarboneto que não possuíam dados experimentais isotérmicos de equilíbrio. Fica então, como sugestão para trabalhos futuros, a obtenção de dados de equilíbrio para os pares binários DEPG/C2, DEPG/C3, DEPG/C4, PC/C2, PC/C3, PC/C4, NMP/C1, NMP/C3, e NMP/C4, para averiguar a suposição de k_{ij} nulo e se necessário determinar, por meio de regressão matemática os coeficientes A_{ij} , B_{ij} e C_{ij} .

Como pôde ser visto nas figuras que ilustram comparações gráficas entre dados de equilíbrio calculados a partir da adoção dos coeficientes obtidos via regressão matemática e dados experimentais, a ferramenta para cálculos de regressão matemática presente no simulador ASPEN PLUS® demonstrou-se eficaz na obtenção dos coeficientes desejados. Mas vale ressaltar que quanto maior a quantidade de dados de equilíbrio utilizados na regressão, maior será a confiabilidade para o uso dos coeficientes obtidos em um intervalo maior de temperatura.

4.1.2 Análise comparativa entre os diferentes modelos termodinâmicos

Os modelos termodinâmicos escolhidos para obtenção de dados no simulador foram: Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT), Peng-Robinson (PENG-ROB), Soave-Redlich-Kwong (RK-SOAVE) e o Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK). Para cada um destes modelos avaliou-se o ajuste dos dados de equilíbrio calculados com relação a dados experimentais retirados da literatura. A avaliação foi realizada através de análise gráfica do tipo pressão parcial de CO₂ em função do *load*, a fim de avaliar a validade da adoção de tais modelos na predição de dados de equilíbrio para sistemas binários do tipo solvente/CO₂.

4.1.2.1 Avaliação dos modelos termodinâmicos para o sistema DEPG/CO₂

A Figura 17 e a Figura 18 apresentam dados de equilíbrio calculados pelos diferentes modelos termodinâmicos em estudo e os dados obtidos experimentalmente por

Rayer et al. (2012) para o mesmo sistema binário DEPG/CO₂ a temperaturas de 313,15 e 323,15 K, respectivamente.

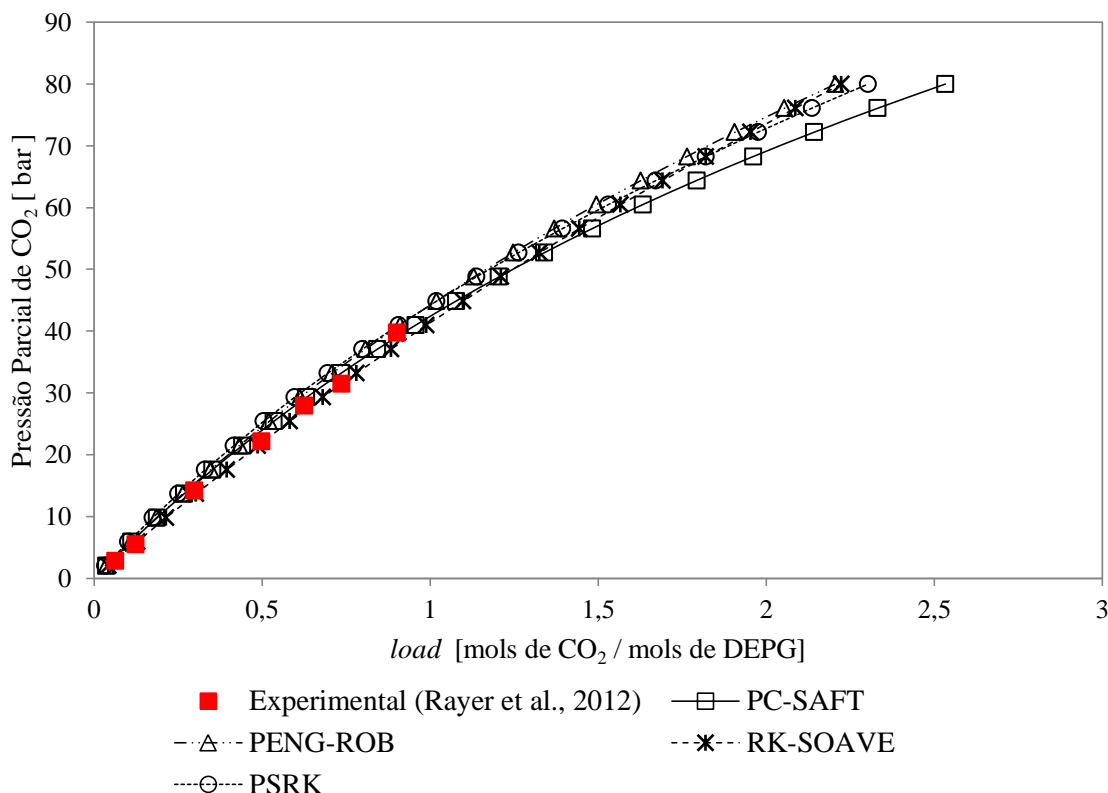


Figura 17. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema DEPG/CO₂ a 313,15 K

Analisando a Figura 17, nota-se que os dados preditos por todos os modelos termodinâmicos seguem a mesma tendência dos dados experimentais. Porém, vale ressaltar que a curva de dados do modelo PENG-ROB, para pressões acima de 30 bar, tende a se afastar da curva dos dados experimentais, sugerindo que nesta faixa de pressão este modelo prediz uma menor absorção de dióxido de carbono pelo solvente DEPG, tendo em vista que a razão entre o número de mols de CO₂ e o número de mols do solvente DEPG no equilíbrio (*load*) apresenta valores inferiores às razões obtidas a partir dos dados experimentais do trabalho de Rayer et al. (2012). Nota-se também que, quanto maior a pressão parcial do dióxido de carbono, os dados de composição obtidos pelos diferentes modelos termodinâmicos tendem a diferir ainda mais entre si.

Analisando a Figura 18 percebe-se que os dados calculados também se ajustam bem aos dados experimentais, e que a diferença observada entre a curva dos dados do modelo PENG-ROB e as demais curvas de dados para temperatura de 313,15 K é mitigada à

temperatura de 323,15 K, assim como a diferença entre os dados calculados pelos diferentes modelos à pressões parciais de CO₂ superiores a 60 bar, sugerindo, assim, que quanto maior a temperatura melhor será o ajuste dos dados calculados com relação aos dados experimentais. Para que esta sugestão seja afirmada seria necessário uma análise para temperatura inferiores e superiores ao intervalo estudado.

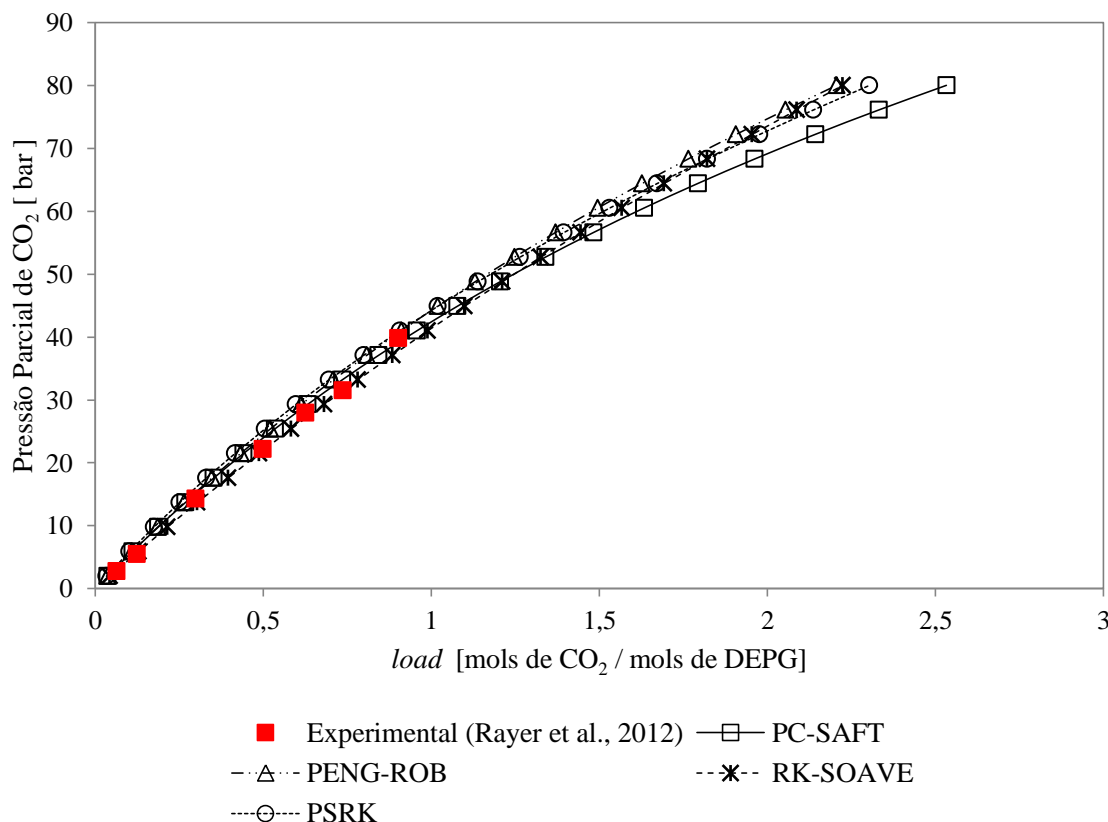


Figura 18. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema DEPG–CO₂ a 323,15 K

4.1.2.2 Avaliação dos modelos termodinâmicos para o sistema PC/CO₂

A Figura 19 apresenta um gráfico comparativo entre os dados experimentais retirados do trabalho de Mantor et al. (1982) e os dados obtidos no simulador para os diferentes modelos termodinâmicos. O sistema em questão é formado pelo solvente físico carbonato de propileno em equilíbrio com dióxido de carbono a 300 K.

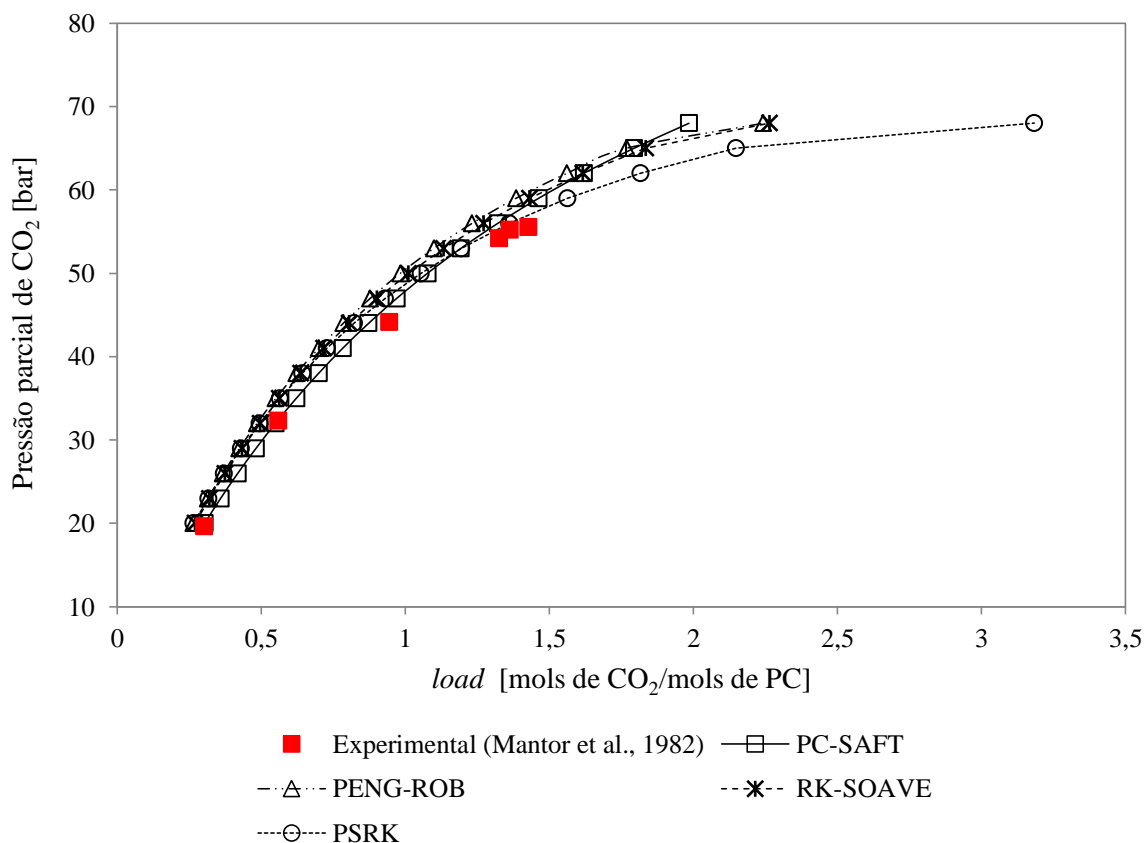


Figura 19. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema PC – CO₂ a 300 K

Analisando a Figura 19, nota-se que os diferentes modelos termodinâmicos predizem dados de equilíbrio próximos quando comparados entre si e com os dados retirados do trabalho de Mantor et al. (1982). Essa proximidade acentua-se para pressões parciais de CO₂ abaixo de 45 bar, e para esta faixa de pressão observa-se que os dados experimentais ajustam-se melhor ao modelo PC-SAFT. No entanto, a uma pressão parcial em torno de 55 bar os dados experimentais passam a manter uma maior proximidade ao modelo PSRK, tendência que não pode ser confirmada para pressões significativamente maiores que 55 bar devido à falta de pontos experimentais.

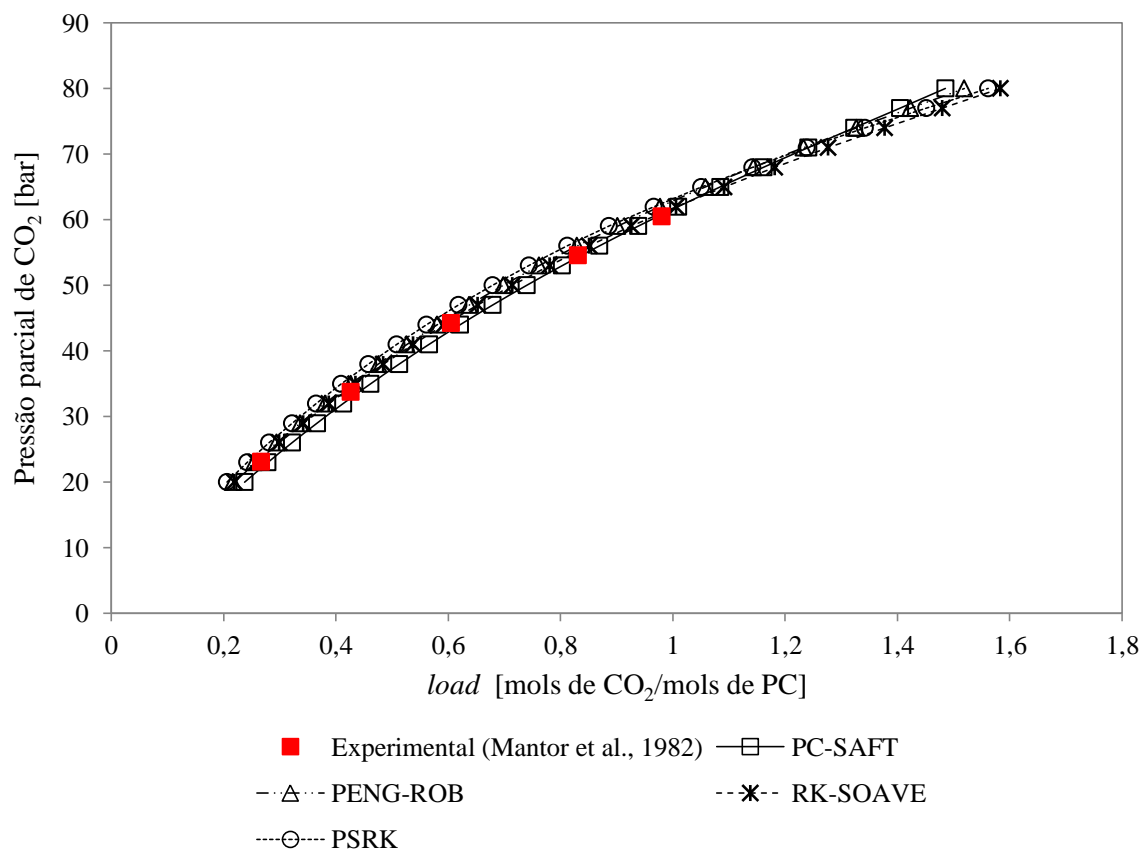


Figura 20. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema PC – CO₂ a 311 K

Para uma temperatura maior (311 K) nota-se, de acordo com a Figura 20, que as curvas dos dados da literatura e os dados calculados para os diferentes modelos termodinâmicos tem uma proximidade muito grande em toda faixa de pressão avaliada, não havendo distinção significativa nos dados obtidos pelos diferentes modelos. Porém, analisando minuciosamente, observa-se que a curva de dados gerados pelo modelo PC-SAFT ajustam-se melhor à curva de *load*, gerada a partir dos dados experimentais do trabalho de Mantor et al. (1982).

4.1.2.3 Avaliação dos modelos termodinâmicos para o sistema NMP/CO₂

O gráfico comparativo da Figura 21 apresenta dados experimentais retirados do trabalho de Rajasingam et al. (2004) e dados obtidos pelo simulador adotando os modelos termodinâmicos PC-SAFT, PR, SRK, e PSRK, para um sistema formado pelo solvente NMP e dióxido de carbono a 298,2 K.

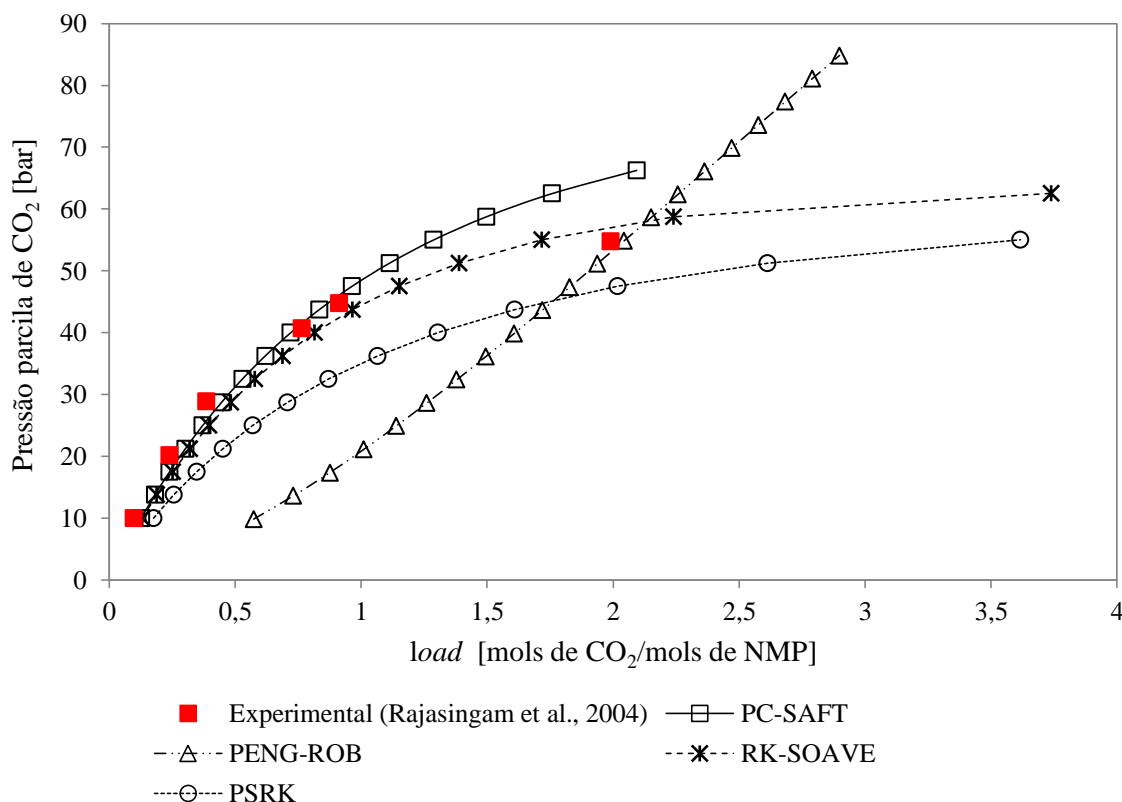


Figura 21. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema NMP–CO₂ a 298,2 K

Analisando a Figura 21, observa-se que os modelos PC-SAFT, RK-SOAVE e PSRK seguem uma tendência semelhante aos dados experimentais. No entanto, o modelo PSRK estima *loads* maiores que os *loads* que partem dos dados experimentais, sugerindo assim que o mesmo prevê uma maior absorção de dióxido de carbono pelo solvente NMP quando comparado ao que se foi obtido experimentalmente, e essa diferença se torna maior e mais significativa com o aumento da pressão parcial de CO₂. Já os modelos PC-SAFT e RK-SOAVE ajustam-se bem aos dados experimentais sem maiores diferenças dentro de uma faixa de pressão parcial de dióxido de carbono até 45 bar. Para os pontos experimentais acima desta faixa, observou-se que o modelo RK-SOAVE ajusta-se melhor que o PC-SAFT. Por fim, analisando ainda a curva formada pelos dados gerados de acordo com o modelo Peng-Robinson, nota-se que esta segue uma tendência significativamente diferente tanto dos demais modelos quanto dos dados experimentais.

A Figura 22 também apresenta dados de equilíbrio experimentais e calculados para o sistema NMP/CO₂, no entanto a 308,2 K. Observa-se as mesmas tendências encontradas para o sistema a 298,2 K (Figura 21).

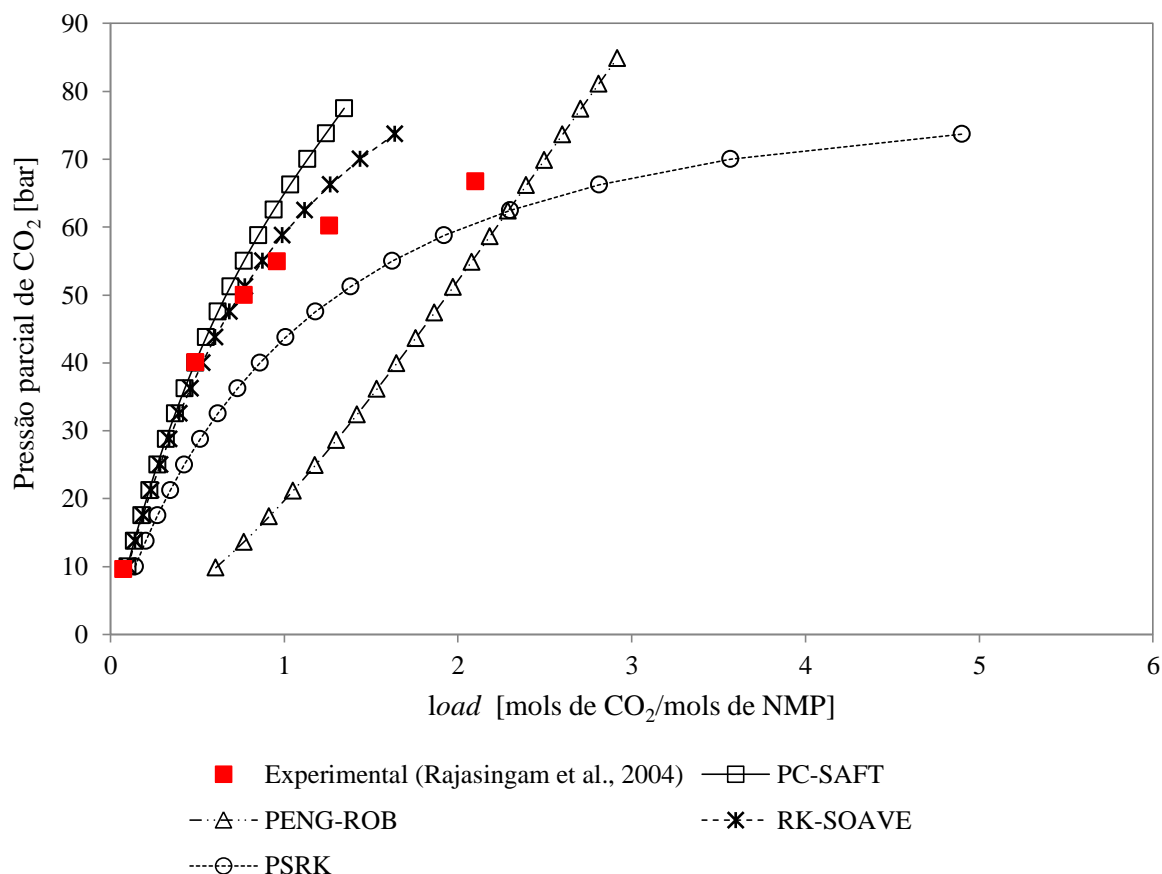


Figura 22. Gráfico comparativo entre dados de equilíbrio disponíveis na literatura e os dados obtidos por diferentes modelos termodinâmicos para o sistema NMP–CO₂ a 308,2 K

O modelo PENG-ROB, também neste caso, não prediz dados que seguem a mesma tendência dos dados experimentais, sugerindo assim que tal modelo não é indicado para cálculos termodinâmicos de sistemas que possuem o par binário NMP/CO₂.

Os modelos PC-SAFT e RK-SOAVE ajustam-se melhor aos dados experimentais quando comparados aos demais modelos para pressões parciais de CO₂ abaixo de 60 bar. Vale ressaltar, no entanto, que para pressões acima de 60 bar os dados calculados por estes modelos tendem a se afastar da curva dos dados experimentais apresentando resultados de *load* inferiores, ou seja, estimando uma quantidade de CO₂ absorvido menor do que o que foi determinado pelos experimentos de Rajasingam et al. (2004).

Nesta faixa, acima de 60 bar, se prolongar a curva de dados experimentais seguindo a tendência da mesma, observa-se que a curva formada pelos dados gerados pelo modelo PSRK tende a aproximar-se dos dados experimentais apresentando inclusive inclinações semelhantes, e que diferem das curvas dos demais modelos, sugerindo, assim, que para pressões parciais mais elevadas, o modelo termodinâmico PSRK estima dados de equilíbrio mais confiáveis que os demais modelos em estudo. Esta tendência também pode ser observada na Figura 21.

4.1.3 Conclusões quanto à avaliação preliminar dos modelos termodinâmicos

De acordo com as análises feitas por meio de comparação gráfica entre os dados de equilíbrio calculados pelo simulador e os dados experimentais retirados da literatura aberta, pode-se averiguar que neste estudo, em condições de equilíbrio termodinâmico em todo o sistema, para todos os pares binários do tipo solvente/ CO_2 , os modelos termodinâmicos PC-SAFT, RK-SOAVE e PSRK apresentaram tendências coerentes com os dados experimentais. O mesmo acontece para o modelo PENG-ROB, exceto para o sistema NMP/ CO_2 , no qual se verificou que o modelo não pode ser adotado para predizer dados de equilíbrio desse sistema tendo em vista a incoerência dos dados calculados ao compará-los com os dados experimentais.

Vale ressaltar que o ajuste entre as curvas de dados calculados e dados experimentais varia de acordo com alguns fatores, entre eles a pressão parcial de dióxido de carbono. Notou-se para a maioria dos casos que, quanto maior a pressão parcial de CO_2 , a diferença entre os dados de equilíbrio preditos pelos diferentes modelos termodinâmicos tende a ser maior. Consequentemente, para os sistemas aqui avaliados, apenas um ou alguns destes modelos serão indicados para a predição de dados de equilíbrio a altas pressões. Em contra partida, quanto menor a pressão parcial de CO_2 há uma maior uniformidade entre os dados preditos pelos diferentes modelos termodinâmicos além de um melhor ajuste aos dados experimentais. Nota-se então a importância do estudo aqui realizado a fim de auxiliar na escolha do modelo termodinâmico de acordo com a pressão de trabalho do processo avaliado.

4.2 Estudo quanto ao uso de diferentes solventes para captura de CO₂ por meio do processo de absorção física em colunas de recheio rotativo

Após a determinação de quais modelos termodinâmicos poderiam, a princípio, serem adotados na simulação de processos de absorção física para captura de CO₂ utilizando os solventes DEPG, PC e NMP, a etapa do projeto referente ao presente item tem por objetivo simular tais processos de absorção numa coluna de recheio rotativo (Rotating Packed Bed – RPB), e fazer um estudo comparativo quanto à quantidade de solvente necessária para atender à especificação de fração molar de CO₂ no gás tratado. Por fim, por meio de análises de sensibilidade, fez-se um estudo inicial quanto ao comportamento dos sistemas no processo ao alterar variáveis termodinâmicas (pressão e temperatura).

Para tais simulações adotou-se o modo de não-equilíbrio, *Rate-based*, e se fez uso das sub-rotinas implementadas no simulador, conforme demonstrado no item 4.1.1.3 da metodologia deste trabalho, o que viabilizou a simulação de uma RPB no simulador em questão.

4.2.1 Caracterização do estado físico das correntes na alimentação do processo

Por meio do simulador, obtiveram-se as propriedades críticas dos componentes que formam a mistura gasosa hipotética que faz a vez da corrente de gás natural advinda dos poços de petróleo e gás. A Tabela 19 apresenta as propriedades obtidas.

Tabela 19. Pressão e Temperatura crítica dos componentes puros que formam a mistura gasosa hipotética

Componente	P _{Crítica} (bar)	T _{Crítica} (°C)
CO ₂	73	31
C1	45	-82
C2	48	32
C3	42	96
C4	37	151

A mistura gasosa hipotética na alimentação adotada para este processo é composta por CO_2 e pelos hidrocarbonetos CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , e $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$. A composição, em termos de fração molar, de cada componente está apresentado na Tabela 20.

Tabela 20. Fração molar dos componentes presentes na mistura gasosa hipotética.

Fração molar de CO_2	0,700
Fração molar de C_1H_4	0,250
Fração molar de C_2H_6	0,020
Fração molar de C_3H_8	0,015
Fração molar de $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	0,015

Para tal mistura obtiveram-se as propriedades críticas por meio dos quatro modelos termodinâmicos avaliados neste trabalho. Foram obtidos para todos os modelos os mesmos valores de temperatura e pressão crítica, os quais estão dispostos na Tabela 21.

Tabela 21. Propriedades críticas da mistura gasosa na alimentação do processo

$T_{\text{Crítica}} (^{\circ}\text{C})$	5,46
$P_{\text{Crítica}} (\text{bar})$	63,35

Para garantir que a corrente de gás que alimenta o processo de fato está por inteira no estado gasoso, a temperatura do gás na alimentação deve encontrar-se acima da temperatura crítica da mistura. Assim como, a temperatura de operação da coluna deve estar acima da temperatura crítica da mistura gasosa da alimentação.

Neste trabalho, como será visto mais adiante, a temperatura da mistura gasosa na alimentação do processo será constante ao longo de todo o estudo e igual a 30°C , e a faixa de temperatura avaliada para operação da coluna foi estabelecida de 6 à 45°C . Verifica-se assim que a menor temperatura de operação avaliada no processo é maior que a temperatura crítica da mistura, $T_{\text{Crítica}} (5,46^{\circ}\text{C}) < T_{\text{operação, menor}} (6^{\circ}\text{C})$, e ambas estão abaixo da temperatura da mistura gasosa na alimentação.

4.2.2 Simulações quanto à captura de CO₂ por meio de absorção física em coluna de recheio rotativo

As simulações foram realizadas para colunas de recheio rotativo, equipamento adotado como o absorvedor físico deste trabalho, para as condições de operação e especificações da coluna do tipo HIGEE apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22. Condições de operação e especificações da coluna do tipo HIGEE para o processo em questão

Corrente líquida na alimentação	
Temperatura (°C)	25
Pressão (bar)	70
Fração molar de solvente	0,984
Fração molar de CO ₂	0,016
Corrente de gás natural na alimentação	
Temperatura (°C)	30
Pressão (bar)	70
Vazão molar (kmol/h)	7989,80
Fração molar de CO ₂	0,700
Fração molar de C ₁ H ₄	0,250
Fração molar de C ₂ H ₆	0,020
Fração molar de C ₃ H ₈	0,015
Fração molar de n-C ₄ H ₁₀	0,015
Especificações da coluna HIGEE	
Raio externo do rotor (m)	0,24
Raio interno do rotor (m)	0,12
Altura axial do rotor (m)	0,42
Velocidade de rotação do rotor (rpm)	1000
Porosidade do recheio	0,95
Área superficial do recheio	700

A vazão da alimentação do gás foi retirada de um exemplo presente nos arquivos do simulador Aspen Plus®, e a composição em fração molar da corrente de gás natural na alimentação do processo é uma composição hipotética, baseada na literatura (Dortmundt e Doshi, 1999; Keskes et al., 2006) que afirma a grande quantidade de dióxido de carbono no

gás natural advindos de poços de águas profundas. Já para a composição da corrente de solvente na alimentação admite-se uma pequena fração molar de CO_2 junto ao solvente, tendo em vista que a corrente de solvente na alimentação será composta apenas por solvente puro, sem contaminantes, no *start up* do processo. A partir do momento que o solvente é recuperado por meio de um processo de recuperação, o qual ocorre em outra coluna, e é reutilizado na coluna de absorção física, o solvente recuperado passa, certamente, a possuir dióxido de carbono em sua composição como contaminante. O processo de recuperação do solvente não será estudado neste trabalho.

As especificações adotadas quanto às dimensões do rotor da coluna de tecnologia Hígee foram retiradas do trabalho de Agarwal et al. (2010). Como o objetivo deste trabalho não é avaliar condições de projeto do processo em questão, optou-se por fixar as dimensões da coluna de recheio rotativo de acordo com a literatura. E vale aqui ressaltar que Bernardes (2018) estabeleceu uma metodologia para dimensionamento de colunas do tipo RPB. O trabalho realizado por Bernardes (2018) também foi desenvolvido e executado no Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado – LOPCA da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

A porosidade do recheio igual a 0,95 foi adotada tendo em vista que na maioria dos recheios do tipo *wire mesh*, tipo de recheio mais utilizado em colunas de recheio rotativo, a porosidade do recheio tem valor elevado. Vale ressaltar que ao longo da execução das simulações foi verificado se havia inundação da coluna, nestas dimensões e especificações, para as vazões de líquido e gás adotadas na alimentação. Nenhum dos casos estudados apresentou inundação do equipamento.

E, por fim, a rotação fixada em 1000 rpm foi baseada no trabalho de Agarwal et al. (2010) o qual afirma que, para escala industrial, uma velocidade de rotação entre 1000 e 2000 rpm é uma faixa razoável e eficaz, tendo em vista que valores acima desta faixa podem resultar em vibrações excessivas do equipamento, requerendo assim o uso de amortecedores.

As simulações a seguir tiveram por objetivo avaliar a quantidade de solvente necessário para captura do dióxido de carbono presente na corrente de gás ácido de modo a obter-se como resultado final uma fração molar de CO_2 no gás de saída igual ou inferior a 0,03. Essa composição de dióxido de carbono do gás natural comercial é uma recomendação feita pela Resolução ANP nº 16 de 17 de junho de 2008 no que se refere às especificações do gás natural comercializado. Além disso, avaliou-se também a absorção dos hidrocarbonetos presentes no gás azedo pelos solventes em estudo.

4.2.2.1 Avaliação quanto à adoção do DEPG como solvente físico

Realizou-se a simulação do processo de absorção física em uma RPB de acordo com as condições de operação mostradas na Tabela 22 para o solvente físico DEPG adotando os modelos termodinâmicos PC-SAFT, PENG-ROB, RK-SOAVE e PSRK. A Tabela 23 apresenta os resultados obtidos via simulação das vazões de solvente que garantem que a especificação quanto à fração molar de CO₂ no gás doce igual ou inferior a 0,03 seja atendida.

Tabela 23. Vazões do solvente DEPG na alimentação do processo obtidas para diferentes modelos termodinâmicos

Modelo termodinâmico	Vazão do solvente DEPG na alimentação (kmol/h)
PC-SAFT	4699,24
PENG-ROB	4787,53
RK-SOAVE	4780,93
PSRK	—

A diferença entre as vazões de solvente apresentadas na Tabela 23 é pequena e pode ser considerada não significativa, tendo em vista que entre elas há apenas uma diferença percentual máxima de cerca de 2%. Não foi possível realizar a simulação do sistema adotando o modelo PSRK, pois, mesmo após a revisão da inserção de dados e parâmetros necessários à execução da simulação no simulador Aspen Plus®, os cálculos não convergiram.

A Tabela 24 apresenta dados quanto à absorção dos hidrocarbonetos pelo solvente DEPG.

Tabela 24. Percentual de absorção dos hidrocarbonetos sendo DEPG o solvente adotado

Hidrocarboneto (HC)	%HC absorvido pelo solvente com relação à composição do gás azedo		
	PC-SAFT	PENG-ROB	RK-SOAVE
Metano	26,61%	20,04%	17,22%
Etano	99,95%	14,00%	6,60%
Propano	100%	18,93%	7,58%
n-Butano	100%	23,84%	8,05%

Para o modelo PC-SAFT, nota-se que há uma alta absorção do etano, propano, e n-butano. Quase todo o etano é absorvido pelo solvente, restando no gás doce uma pequena quantidade deste componente. Já o propano e n-butano são completamente absorvidos. Este é um comportamento esperado para este tipo de solvente, e que certamente se intensifica com a adoção da coluna do tipo HIGEE como equipamento absorvedor. No entanto, este comportamento não foi observado para os resultados dos demais modelos termodinâmicos. As absorções do etano, propano e n-butano previstas pelos modelos PENG-ROB e RK-SOAVE não condizem com o que se é esperado de acordo com a literatura. Tais modelos apresentaram uma baixa absorção dos hidrocarbonetos em questão.

Sendo assim, conforme observado nos resultados referentes a este tópico, sugere-se que o modelo PC-SAFT é o mais indicado para simulação do processo de captura de dióxido de carbono em uma coluna de recheio rotativo cujo solvente físico é o DEPG.

4.2.2.2 Avaliação quanto à adoção do PC como solvente físico

A Tabela 25 apresenta os resultados das simulações referentes ao sistema especificado na Tabela 22 adotando como solvente o PC. Tais resultados referem-se a vazão de solvente, prevista na simulação, necessária para alçar uma fração molar de CO₂ no gás doce igual a 0,03.

Tabela 25. Vazões do solvente PC na alimentação do processo para diferentes modelos termodinâmicos

Modelo termodinâmico	Vazão do solvente PC na alimentação (kmol/h)
PC-SAFT	12381,45
PENG-ROB	12372,59
RK-SOAVE	12154,90
PSRK	18696,00

Verifica-se que as vazões de solvente apresentadas pelos modelos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE são próximas, e que a vazão referente ao modelo PSRK dista significativamente dos demais modelos. A Tabela 26 apresenta os percentuais de absorção dos hidrocarbonetos presentes no gás azedo.

Tabela 26. Percentual de absorção dos hidrocarbonetos sendo o PC o solvente adotado

Hidrocarboneto (HC)	%HC absorvido pelo solvente com relação à composição do gás azedo			
	PC-SAFT	PENG-ROB	RK-SOAVE	PSRK
Metano	12,65%	14,20%	12,95%	96,17%
Etano	68,79%	91,20%	78,34%	99,42%
Propano	99,84%	99,99%	99,95%	100%
n-Butano	100%	100%	100%	100%

Analizando agora os percentuais de absorção dos hidrocarbonetos pelo solvente PC para os diferentes modelos termodinâmicos mostrados abaixo na Tabela 26, observa-se que os modelos PC-SAFT, PENG-ROB e RK-SOAVE apresentam resultados coerentes com o que se é esperado de acordo com a literatura – quanto maior a cadeia carbônica, maior será a absorção do hidrocarboneto pelo solvente. Já o modelo PSRK, apesar de apresentar percentual de absorção razoável para o etano, propano e n-butano, o valor referente à absorção do metano é muito elevado, pois sugere que quase todo o metano é absorvido pelo solvente, o que não está de acordo com o comportamento deste solvente.

Observa-se, ainda, que a diferença entre as absorções de etano para os modelos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE diferem significativamente. Vale ressaltar que não foi possível realizar um estudo para averiguar a diferença apresentada quanto à absorção do etano devido à ausência de dados experimentais de equilíbrio na literatura aberta.

Sendo assim, a princípio, pode-se afirmar apenas que, quanto à escolha do modelo termodinâmico, o PSRK não é indicado para uso nos cálculos termodinâmicos do presente sistema, e que é necessário realizar um estudo quanto à absorção do etano para as demais opções de modelo para que assim se possa apontar o modelo termodinâmico mais indicado para adoção.

4.2.2.3 Avaliação quanto à adoção do NMP como solvente físico

As simulações do processo de absorção física em uma RPB para o sistema apresentado na Tabela 22, utilizando como solvente a substância NMP, foram realizadas adotando os seguintes modelos para os cálculos termodinâmicos: PC-SAFT, RK-SOAVE, e PSRK. O modelo PENG-ROB foi descartado após avaliação preliminar dos modelos termodinâmicos no subitem 4.1.2 do presente trabalho.

A Tabela 27 apresenta os resultados obtidos quanto as vazões de solvente necessárias para obter-se uma fração molar de dióxido de carbono no gás doce igual a 0,03.

Tabela 27. Vazões do solvente NMP na alimentação do processo para diferentes modelos termodinâmicos

Modelo termodinâmico	Vazão do solvente NMP na alimentação (kmol/h)
PC-SAFT	16983,84
RK-SOAVE	16458,38
PSRK	10004,32

Analisando a Tabela 27, verifica-se que o modelo PSRK apresenta por resultado uma vazão de solvente significativamente inferior às vazões apresentadas pelos demais modelos. Essa tendência é esperada tendo em vista o que foi observado por meio da Figura 21 e Figura 22 presentes no subitem 4.1.2.3, o qual se refere à avaliação dos modelos termodinâmicos para o sistema NMP/CO₂. Observou-se que o *load* para o PSRK é maior que os demais modelos em toda a faixa de pressão parcial avaliada, sugerindo assim que um 1 mol de solvente, segundo predição do modelo PSRK, absorve mais dióxido de carbono quando comparado às predições dos demais modelos, ou seja, o modelo PSRK sugere uma menor vazão molar de solvente para alcançar a absorção desejada.

De acordo com a Tabela 22, a corrente de gás natural hipotética adotada neste trabalho apresenta pressão total igual a 70 bar e uma fração molar de CO₂ na sua composição igual a 0,70. Estes dados implicam dizer que a pressão parcial de CO₂ no gás que alimenta o sistema é igual a 49 bar, de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{Pressão Parcial de CO}_2 = \text{Pressão Total} \times \text{Fração molar de CO}_2 \text{ na mistura gasosa}$$

Logo, analisando as Figuras 21 e 22, que trazem comparações gráficas do tipo pressão parcial de CO₂ no equilíbrio em função do *load* no equilíbrio, pode-se verificar que, para uma pressão parcial de CO₂ igual a 49 bar, os dados obtidos pelos modelos PC-SAFT e RK-SOAVE ajustam-se bem aos dados experimentais nesta pressão. Sugerindo assim a adoção destes modelos para simulação do processo em questão. A Tabela 28 apresenta o percentual de

absorção dos hidrocarbonetos pelo solvente NMP adotando os modelos PC-SAFT e RK-SOAVE para os cálculos termodinâmicos.

Tabela 28. Percentual de absorção dos hidrocarbonetos sendo o NMP o solvente empregado – Modelos termodinâmicos adotados: PC-SAFT e RK-SOAVE

Hidrocarboneto (HC)	%HC absorvido pelo solvente NMP com relação à composição do gás azedo	
	PC-SAFT	RK-SOAVE
Metano	28,3%	36,4%
Etano	78,3%	76,8%
Propano	100%	100%
n-Butano	100%	100%

Verifica-se por meio desta tabela que a absorção dos hidrocarbonetos está coerente de acordo com o que se é esperado: quanto mais pesado o hidrocarboneto, maior a absorção do mesmo pelo solvente físico. Afirma-se assim a sugestão do uso dos modelos PC-SAFT e RK-SOAVE para a simulação do sistema em questão ao adotar-se o NMP como solvente físico.

4.2.2.4 Conclusões quanto as simulações da captura de CO₂ por meio de absorção física em coluna de recheio rotativo

De acordo com a avaliação feita para diferentes modelos termodinâmicos disponibilizados pelo simulador comercial ASPEN PLUS®, pôde-se fazer uma triagem e sugerir assim quais modelos, a priori, poderiam ser utilizados nas simulações do processo para cada solvente, como pode ser visto na Tabela 29.

Tabela 29. Modelos pré-selecionados para cada solvente

Solvente	Modelos pré-selecionados
DEPG	PC-SAFT
PC	PC-SAFT; RK-SOAVE; e PENG-ROB
NMP	PC-SAFT e RK-SOAVE

Vale ressaltar que os modelos apresentados na Tabela 29 são sugeridos para os sistemas referentes as especificações apresentados na Tabela 22. Para outras especificações, como composições diferentes ou pressões diferentes, uma nova análise, seguindo a mesma metodologia aqui aplicada, deverá ser feita.

Foi possível também verificar uma diferença nítida entre a vazão molar de DEPG necessária para obtenção de uma fração molar de CO_2 igual ou inferior a 0,03 no gás de saída do processo de adoçamento quando comparado às vazões necessárias dos demais solventes (NMP e PC).

Verificando as Tabelas 23, 25 e 27, dos solventes DEPG, PC e NMP, respectivamente, para os modelos termodinâmicos apresentados na Tabela 29 tem-se que, para cada solvente, a vazão molar necessária para tratar a vazão da corrente hipotética de gás natural é de cerca de: 4700 kmol/h para o DEPG; 12000 kmol/h para o PC; e 16000 kmol/h para o NMP. Tais resultados encontram-se ilustrados na Figura 23.

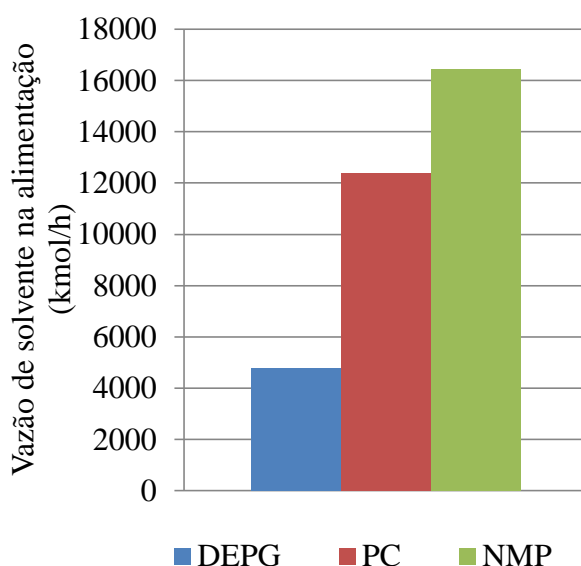


Figura 23. Vazões dos solventes DEPG, PC, e NMP na alimentação do processo para, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 22, obter-se uma fração molar de CO_2 no gás natural tratado igual a 0,03

A vazão molar de DEPG necessária apresenta-se como cerca de 3 a 4 vezes menor que as vazões necessárias para os demais solventes. Sendo esta uma vantagem significativa do primeiro solvente. No entanto, outros estudos, como análise econômica, devem ser feitos para que a afirmação dessa vantagem seja constatada.

4.2.3 Análises de Sensibilidade

Nas análises de sensibilidade buscou-se verificar a influência da variação de parâmetros de processo, que também são variáveis termodinâmicas, nas frações molares de dióxido de carbono no gás de saída, como também na razão Líquido/Gás (L/G), razão entre a vazão molar do solvente físico (corrente de líquido) e a vazão molar dos gás azedo a ser tratado (corrente de gás). Os parâmetros avaliados foram a temperatura e a pressão.

A Tabela 30 mostra as faixas de valores nas quais os parâmetros foram avaliados. A faixa avaliada, a partir dos valores fixos, foi adotada arbitrariamente. A variação da temperatura no processo foi avaliada de acordo com a mudança da temperatura na corrente de alimentação do solvente físico. Enquanto que a pressão avaliada refere-se a pressão de operação da coluna.

Tabela 30. Parâmetros avaliados: Temperatura do solvente na alimentação e Pressão de operação da coluna

Parâmetro	Faixa avaliada	Valor fixo
Temperatura (°C)	6 – 45	25
Pressão (bar)	30 – 100	70

4.2.3.1 Análise de sensibilidade quanto a fração de CO₂ no gás de saída

4.2.3.1.1 Análise para o sistema com o solvente DEPG

De acordo com a Tabela 29, é sugerido apenas o modelo PC-SAFT a ser utilizado para modelagem do processo em questão.

4.2.3.1.1.1 Análise de sensibilidade quanto à variação da Temperatura

A análise de sensibilidade da temperatura foi realizada de acordo com a variação da temperatura do solvente na alimentação, ou seja, a corrente líquida de entrada. Os valores de temperatura adotados estão dentro da faixa apresentada na Tabela 30.

Os resultados das simulações constam na Tabela 31, os quais foram plotados e apresentados na Figura 24 e Figura 25.

Tabela 31. Fração molar de CO₂ no gás doce e vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente DEPG para diferentes valores de Temperatura

T (°C)	Fração molar de CO ₂ no gás doce	CO ₂ absorvido pelo solvente DEPG (kmol/h)
6	0,0089	5581,15
15	0,0126	5575,45
25	0,0300	5530,86
35	0,2972	4942,65
45	0,4353	4402,92
NOTA: Vazão molar de CO ₂ na mistura gasosa que alimenta o processo = 5592,86 kmol/h		

De acordo com a Tabela 22, o dióxido de carbono representa 70% da composição molar da corrente hipotética de gás natural adotada neste projeto. Para uma vazão da mistura gasosa na alimentação fixada em 7989,80 kmol/h, tem-se então, de acordo com o cálculo a seguir, uma vazão molar de dióxido de carbono, na alimentação, igual a 5592,86 kmol/h:

$$\begin{aligned} \text{Vazão molar de CO}_2 \text{ na alimentação} &= \\ 0,70 \times \text{Vazão molar da mistura gasosa na alimentação} \end{aligned}$$

Nota-se que a vazão molar de CO₂ absorvida pelo solvente é sensível a variação de temperatura. Quanto menor a temperatura, maior será a absorção de dióxido de carbono pelo solvente. Por exemplo, observa-se que a 6°C a vazão molar de CO₂ absorvida pelo solvente (5581,15 kmol/h) atinge um valor muito próximo a vazão do molar de CO₂ na alimentação (5592,86 kmol/h), de modo que quase todo o gás ácido é absorvido pelo solvente. E, em contra partida, quanto maior a temperatura, menor será a absorção de dióxido de carbono pelo solvente DEPG.

Nota-se que a fração de dióxido de carbono no gás doce é sensível à variação de temperatura do solvente na alimentação. Uma temperatura abaixo de 25°C permite uma fração de CO₂ menor que a especificação desejada (0,03). Ou seja, com uma temperatura menor há uma maior absorção deste gás pelo solvente, o que pode ser mais bem analisado por meio das Figura 24 e 25.

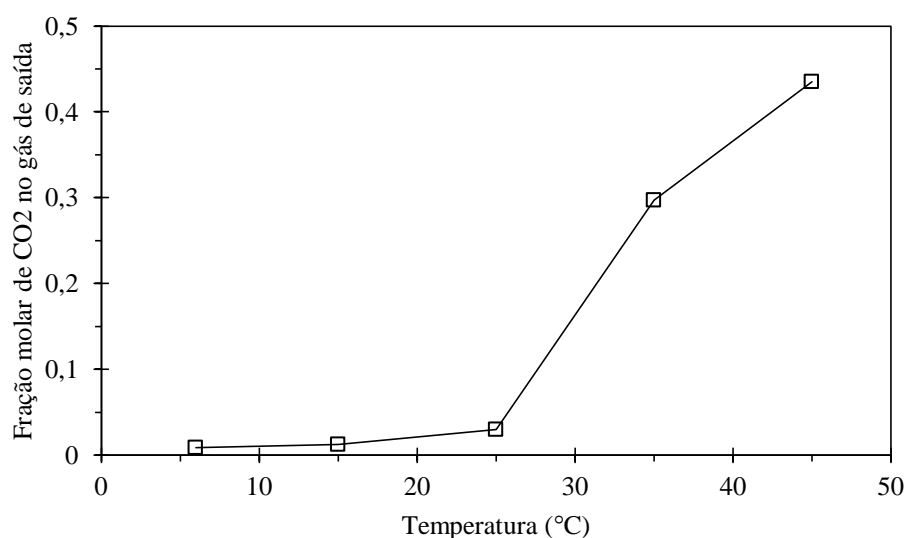


Figura 24. Fração molar de CO₂ no gás de saída em função da temperatura de alimentação do solvente – Solvente DEPG e modelo PC-SAFT

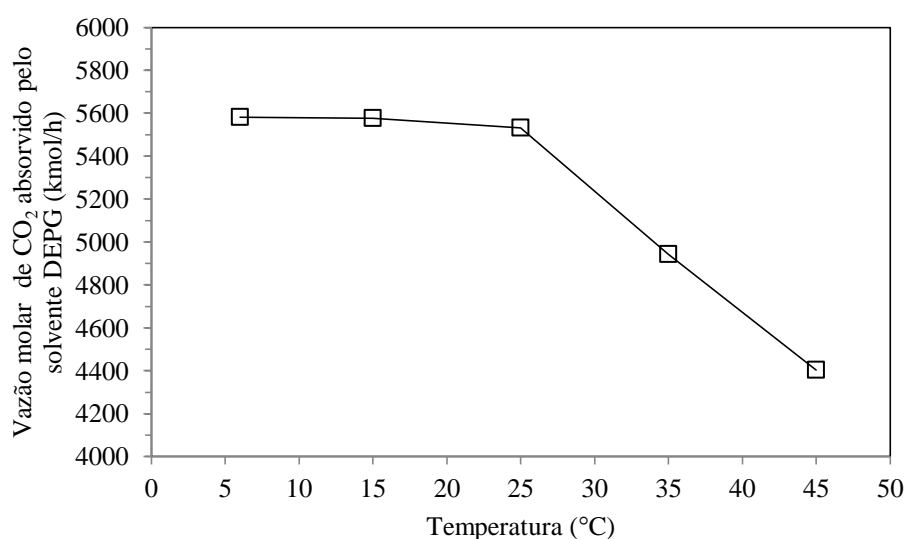


Figura 25. Vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente DEPG em função da temperatura de alimentação do solvente – Modelo PC-SAFT

Consequentemente, de acordo com a Figura 25, menor será a absorção do dióxido de carbono pelo DEPG quanto maior for a temperatura do processo, de modo que a fração de CO₂ no gás doce aumenta significativamente, como pode ser observado na Figura 24.

Nota-se, ainda, que, de acordo com a Figura 24, a fração de CO₂ no gás doce é uma variável mais sensível a altas temperaturas do que a baixas temperaturas. No entanto,

vale ressaltar, que esta observação é válida apenas para o caso em estudo onde foram fixadas as variáveis de processo de acordo com a Tabela 22 para a temperatura do solvente na alimentação igual a 25°C. Nestas condições, a fração de CO₂ no gás doce, igual a 0,03, já é baixa, de forma que quase todo o CO₂ foi absorvido pelo solvente no processo, cerca de 99% da vazão de CO₂ da alimentação como de acordo com o cálculo abaixo:

$$\% \text{ de CO}_2 \text{ da alimentação absorvido pelo solvente} = \\ (Vazão \text{ molar de CO}_2 \text{ absorvido pelo solvente} \div Vazão \text{ molar de CO}_2 \text{ na} \\ \text{alimentação}) \times 100\%$$

4.2.3.1.1.2 Análise de sensibilidade quanto a variação da Pressão

Para análise de sensibilidade com relação à pressão, geraram-se dados de processo a pressões de operação iguais a 30, 50, 70 e 100 bar. É importante ressaltar que para tal, foi necessário verificar se o modelo termodinâmico adotado a 70 bar poderia ser adotado para as outras pressões a serem estudadas, tendo em vista que uma das limitações mais comuns no emprego de um modelo termodinâmico é a faixa de pressão de trabalho. Analisando os gráficos de *load* utilizados no estudo preliminar do item 4.1, pode ser verificado se o modelo PC-SAFT pode ser empregado na simulação do processo a 30, 50, e 100 bar.

Avaliando assim a Figura 17 e a Figura 18 verifica-se que o modelo PC-SAFT prediz bem os dados de equilíbrio a valores de pressão parciais de CO₂ iguais a 21, 35 e 70 bar, as quais correspondem, respectivamente, as pressões totais da mistura iguais a 30, 50 e 100 bar.

Simulou-se, então, o processo para os valores de pressão pré-determinados e obtiveram-se os dados presentes na Tabela 32.

Tabela 32. Fração molar de CO₂ no gás doce e vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente DEPG para diferentes valores de Pressão

P (bar)	Fração molar de CO ₂ no gás doce	CO ₂ absorvido pelo solvente DEPG (kmol/h)
30	0,6237	2423,02
50	0,4721	4060,55
70	0,0300	5547,51

100	0,0087	5585,17
-----	--------	---------

NOTA: Vazão molar de CO₂ na mistura gasosa que alimenta o processo = **5592,86 kmol/h**

Ao contrário do que foi observado para a temperatura, nota-se que quanto maior a pressão, maior será a vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente. Consequentemente, menor será a fração de dióxido de carbono no gás doce. Tais constatações podem ser melhor analisadas por meio da Figura 26 e da Figura 27.

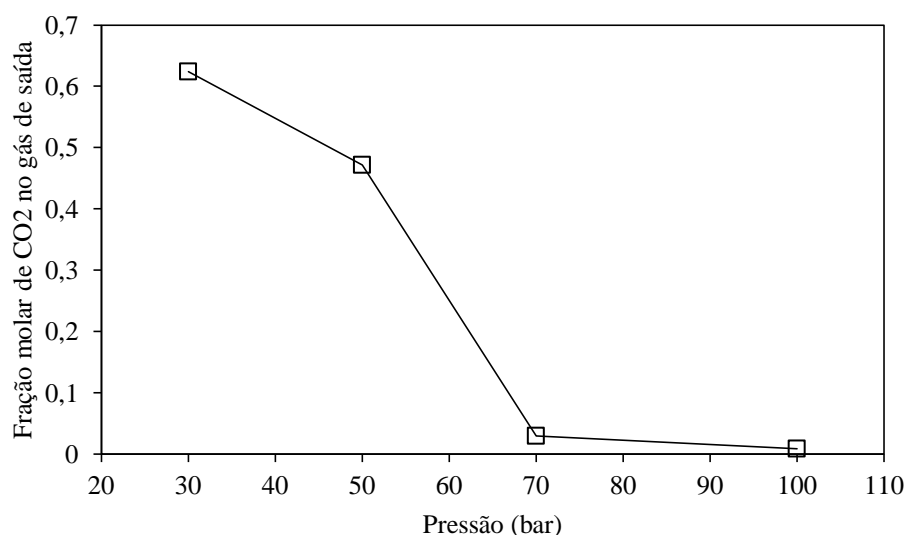


Figura 26. Fração molar de CO₂ no gás de saída em função da pressão – Solvente DEPG e modelo PC-SAFT

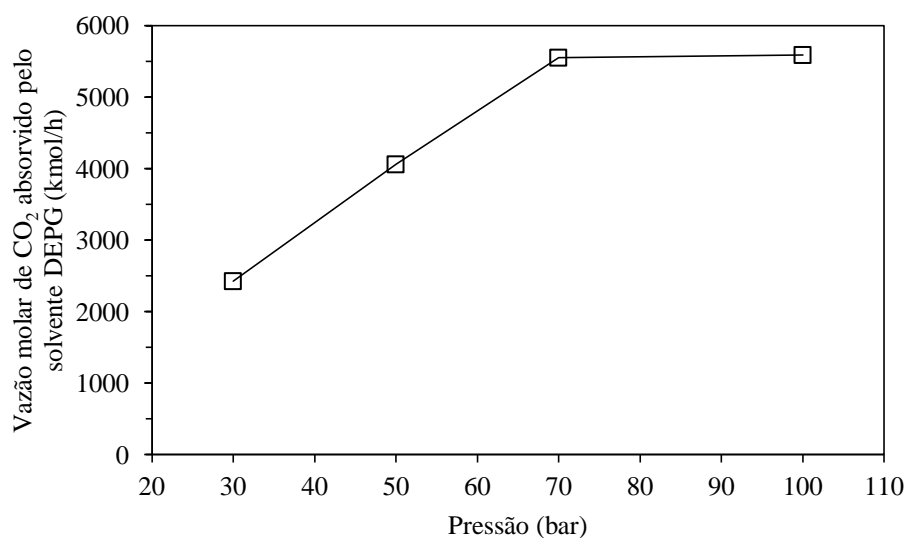


Figura 27. Vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente DEPG em função da pressão – Modelo PC-SAFT

Analisando os dados da Tabela 33, pode-se notar que todos os casos apresentaram sensibilidade quanto à variação da temperatura, de modo que, a fração de CO_2 no gás de saída aumenta de acordo com o aumento da temperatura, ou seja, a solubilidade do dióxido de carbono no solvente diminui com o aumento da temperatura, o que não é desejado. Assim, verifica-se que não é vantajoso trabalhar com a temperatura na alimentação do solvente superior a 25°C para o sistema em estudo tendo em vista que o aumento da temperatura acarreta numa redução da vazão de CO_2 absorvido pelo solvente.

Essa relação inversamente proporcional entre a temperatura e a solubilidade de CO_2 no solvente físico PC era esperada e foi atendida pelas simulações para todos os modelos termodinâmicos adotados. A Figura 28 e a Figura 29 ilustram graficamente tais comportamentos.

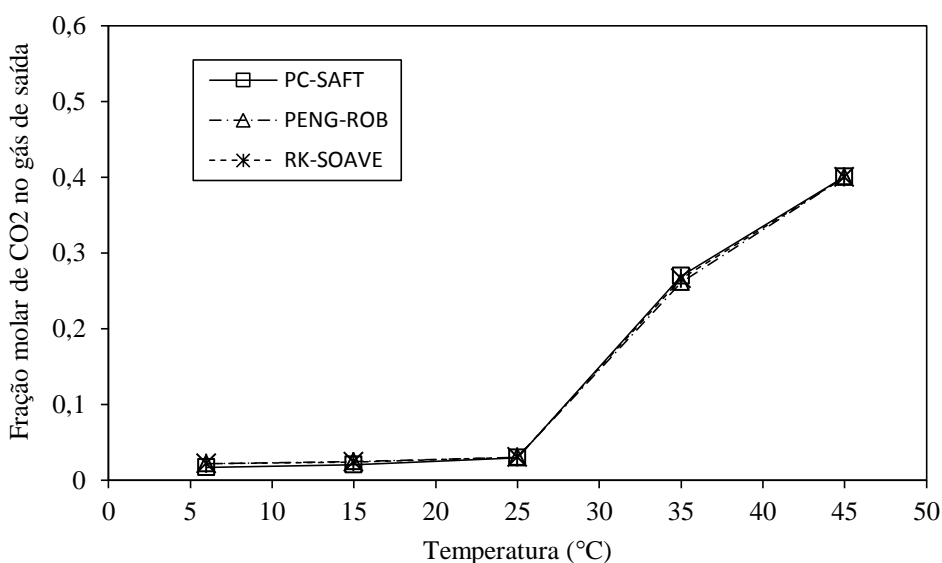


Figura 28. Fração molar de CO_2 no gás de saída em função da temperatura – Solvente PC e modelos PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE

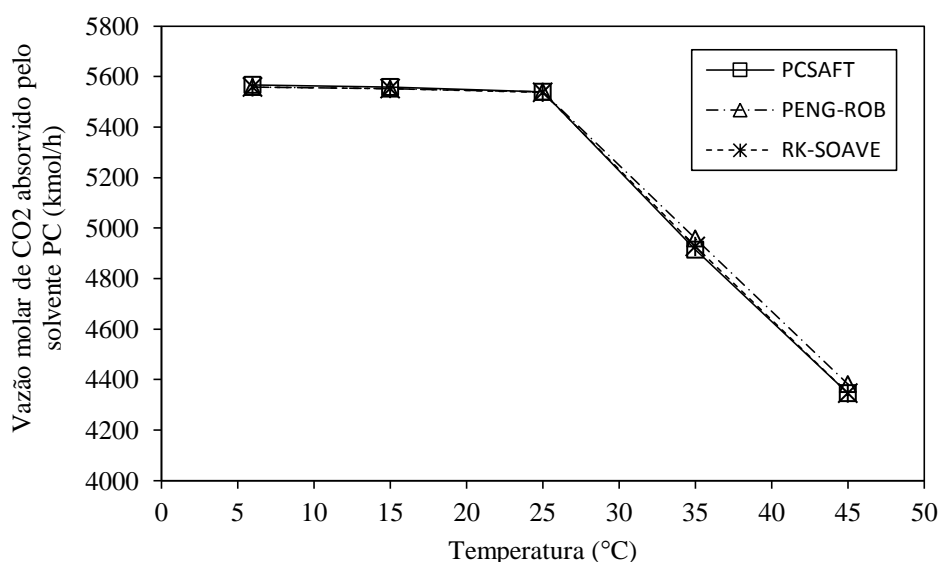


Figura 29. Vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente PC em função da temperatura – Modelo PC-SAFT, PENG-ROB, e RK-SOAVE

É notável pelas Figuras 28 e 29 que a diferença entre os dados preditos pelos três modelos termodinâmicos é pouco significativa para a faixa de temperatura estudada, o que afirma a indiferença na escolha do modelo termodinâmico, dentre os três avaliados, para modelagem e simulação do processo em questão.

4.2.3.1.2.2 Análise de sensibilidade quanto à variação da Pressão

Para a análise de sensibilidade quanto à variação de pressão, é necessário verificar se os modelos avaliados no estudo de análise de sensibilidade para variação da temperatura a uma pressão de 70 bar (PC-SAFT, RK-SOAVE, e PENG-ROB) podem ser adotados para simulação do processo a pressões de 30, 50 e 100 bar. Consultando, então, os gráficos de *load* presentes nas Figuras 19 e 20 do item 4.1 deste trabalho, constatou-se que todos os modelos termodinâmicos PC-SAFT, RK-SOAVE e PENG-ROB predizem bem os dados de equilíbrio para os valores de pressão requeridos. Assim, adotou-se apenas um dentre estes modelos para prosseguir com o estudo da pressão, o modelo PC-SAFT. Neste estudo a temperatura de alimentação do solvente foi fixada em 25°C.

Os dados gerados por meio de simulação para a análise de sensibilidade da fração molar de CO₂ no gás doce e vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente PC para diferentes valores de pressão estão apresentados na Tabela 34.

Tabela 34. Fração molar de CO₂ no gás doce e vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente PC para diferentes valores de Pressão

P (bar)	Fração molar de CO ₂ no gás doce	CO ₂ absorvido pelo solvente PC (kmol/h)
30	0,5974	2509,86
50	0,4429	4045,69
70	0,0300	5538,46
100	0,0209	5562,02

NOTA: Vazão molar de CO₂ na mistura gasosa que alimenta o processo = **5592,86 kmol/h**

Avaliando-se a Tabela 34, nota-se a sensibilidade das variáveis resposta quanto à variação na pressão do processo. Tal sensibilidade pode ser melhor analisada por meio da Figura 30 e Figura 31.

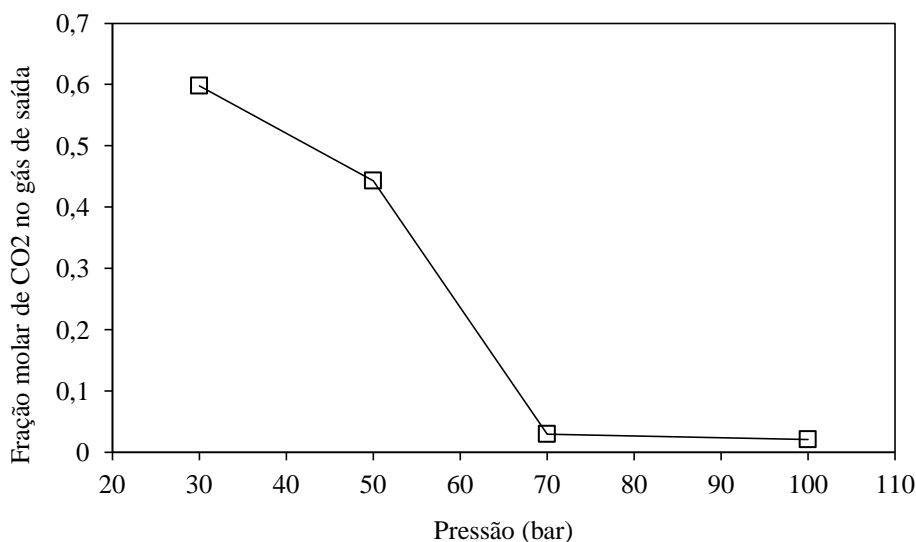


Figura 30. Fração molar de CO₂ no gás de saída em função da pressão – Solvente PC e modelo PC-SAFT

De acordo com a Figura 30, a fração molar de CO₂ no gás de saída decresce com o aumento da pressão. Ou seja, há uma maior absorção deste gás pelo solvente PC quanto maior for a pressão do processo, como pode ser visto na Figura 31.

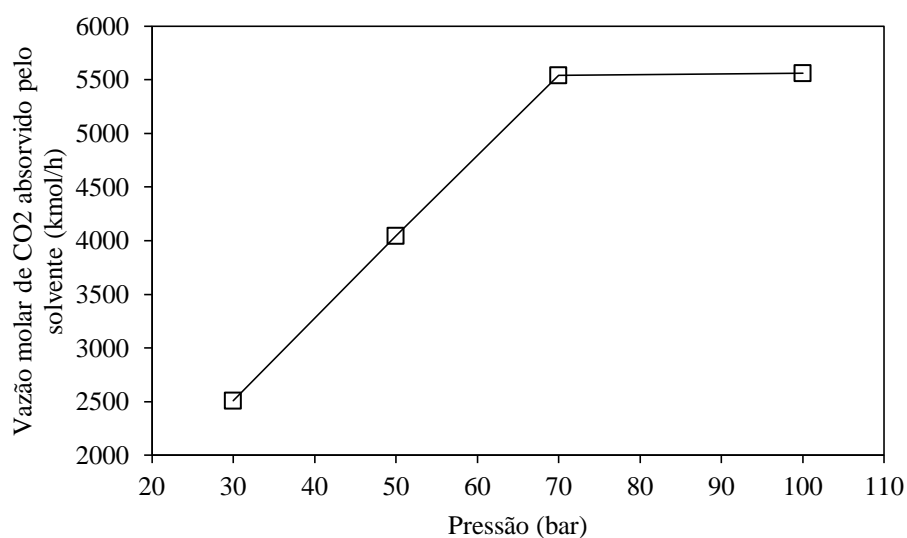


Figura 31. Vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente PC em função da pressão – Solvente PC e modelo PC-SAFT

4.2.3.1.3 Análises para o sistema com o solvente NMP

4.2.3.1.3.1 Análise de sensibilidade quanto à variação da Temperatura

Segundo a Tabela 29, é sugerido que o processo de absorção física do dióxido de carbono à 70 bar por meio do solvente NMP seja modelado e simulado adotando os modelos PC-SAFT e RK-SOAVE para os cálculos termodinâmicos. Adotou-se então o modelo RK-SOAVE e foram feitas as simulações necessárias para gerar os dados para a análise de sensibilidade da fração molar de CO₂ no gás doce e da vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente NMP em função da temperatura. Tais dados constam na Tabela 35.

Tabela 35. Fração molar de CO₂ no gás doce e vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente NMP para diferentes valores de Temperatura - Modelo RK-SOAVE

T (°C)	Fração molar de CO ₂ no gás doce	CO ₂ absorvido pelo solvente NMP (kmol/h)
6	0,0166	5586,63
15	0,0219	5574,95
25	0,0300	5552,32
35	0,3530	4832,98

NOTA: Vazão molar de CO_2 na mistura gasosa que alimenta o processo = **5592,86 kmol/h**

Para o processo de absorção física de CO_2 por meio do solvente NMP, assim como também foi observado para os demais solventes estudados, a fração de dióxido de carbono no gás de saída aumenta com o aumento da temperatura. Ou seja, uma menor quantidade de CO_2 é absorvida pelo solvente à medida que se eleva a temperatura. Tais constatações podem ser melhores observadas na Figura 32 e Figura 33.

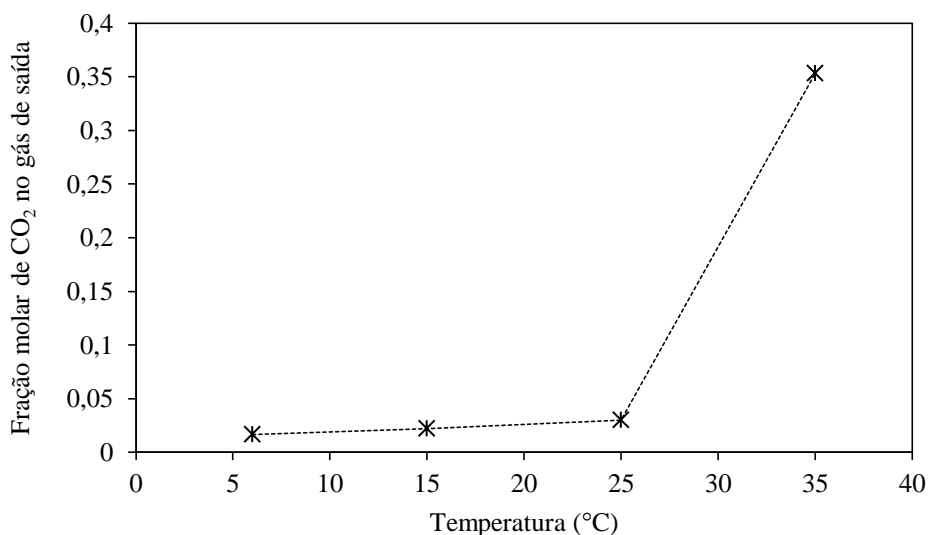


Figura 32. Fração molar de CO_2 no gás de saída em função da temperatura – Solvente NMP e modelo RK-SOAVE

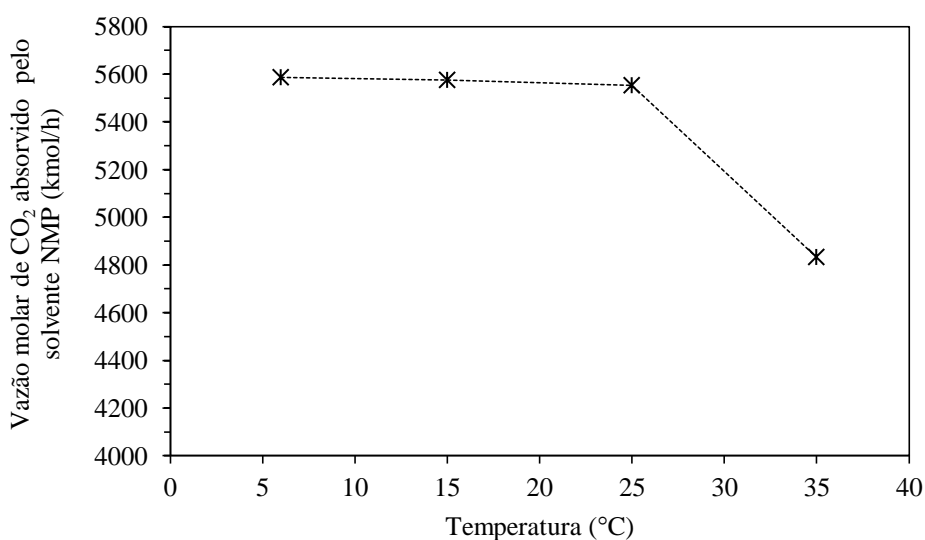


Figura 33. Vazão molar de CO_2 absorvido pelo solvente NMP em função da temperatura – Modelo RK-SOAVE

4.2.3.1.3.2 Análise de sensibilidade quanto à variação de Pressão

Para a análise de sensibilidade da pressão com uso do NMP como solvente, assim como para os demais solventes, foi verificado quais modelos termodinâmicos poderiam ser adotados para as outras pressões requeridas neste estudo, 30, 50 e 100 bar.

Avaliando os gráficos de *load* apresentados nas Figuras 21 e 22 do item 4.1 deste trabalho, verificou-se que os modelos RK-SOAVE e PC-SAFT ajustaram-se melhor aos dados experimentais para valores de pressões iguais a 30 e 50 bar, as quais correspondem, respectivamente, a pressões parciais de CO₂ iguais a 21 e 35 bar. Já para uma pressão igual a 100 bar, a qual corresponde a uma pressão parcial de CO₂ igual a 70 bar, o modelo indicado seria o PSRK, pois, prolongando a curva de dados experimentais das Figuras 21 e 22, nota-se uma tendência dos dados experimentais ajustarem-se a curva correspondente ao modelo PSRK. Foram então gerados os dados para análise de sensibilidade; os mesmos estão apresentados na Tabela 36.

Tabela 36. Fração molar de CO₂ no gás doce e vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente NMP para diferentes valores de Pressão

P (bar)	Fração molar de CO ₂ no gás doce	CO ₂ absorvido pelo solvente NMP (kmol/h)
30	0,6094	2973,4
50	0,4617	4482,4
70	0,0300	5823,3
100	0,0225	5845,2
NOTA: Vazão molar de CO ₂ na mistura gasosa que alimenta o processo = 5592,86 kmol/h		

Analisando a Tabela 36, nota-se que a fração de CO₂ no gás tratado é sensível e inversamente proporcional à variação na pressão do processo. A solubilidade deste gás no solvente NMP também é sensível à variação de pressão, por sua vez apresentando uma relação diretamente proporcional. Tais constatações podem ser melhor observadas por meio da Figura 34 e Figura 35.

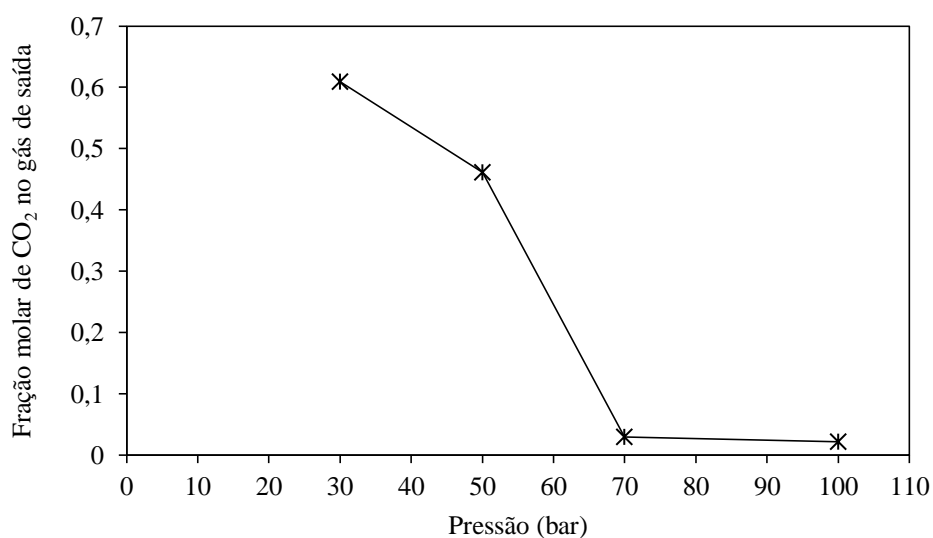


Figura 34. Fração molar de CO₂ no gás de saída em função da pressão
– Solvente NMP

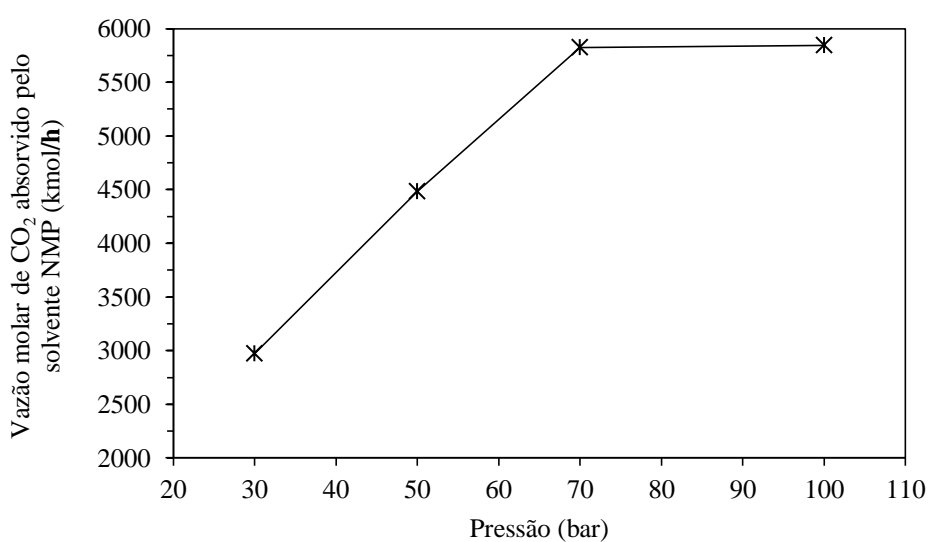


Figura 35. Vazão molar de CO₂ absorvido pelo solvente NMP em função da pressão

4.2.3.2 Análise de sensibilidade quanto à razão L/G

4.2.3.2.1 Análise de sensibilidade quanto à variação de Temperatura

Para os diferentes solventes (DEPG, NMP e PC) realizaram-se simulações onde se variou a temperatura de alimentação do solvente a fim de averiguar a influência dessa variável

na vazão de solvente necessária para obtenção de um gás de saída que atendesse a especificação de uma fração molar de CO_2 igual a 0,03. Os demais parâmetros de operação e as características da coluna, apresentados na Tabela 22, permaneceram constantes. As vazões de alimentação obtidas para todos os solventes encontram-se na Tabela 37.

Tabela 37. Vazões de entrada dos solventes em função da temperatura de alimentação destes para obtenção de uma fração molar de CO_2 igual a 0,03

Temperatura (°C)	Vazões dos solventes (kmol/h)		
	DEPG	NMP	PC
15,0	4084,0	14928,4	10920,7
25,0	4699,2	16928,9	12381,5
35,0	5403,4	-	14790,0

Nota-se, analisando a Tabela 37, que as vazões de alimentação para todos os solventes variam de acordo com a temperatura de modo que a medida que a temperatura é elevada é necessária uma maior vazão de solvente para obter-se a fração molar de CO_2 desejada, 0,03. A Tabela 38 apresenta a diferença percentual da vazão de cada solvente na alimentação com relação a vazão dos mesmos ao adotar-se a temperatura de referência (25°C).

Tabela 38. Diferença percentual com relação a vazão quando a temperatura da alimentação do solvente é igual 25°C

Temperatura (°C)	DEPG	NMP	PC
15	-13,1%	-13,5%	-11,8%
35	15,0%	-	19,5%

De acordo com a Tabela 38 ao diminuir-se em 10°C a temperatura de referência, tem-se que, para todos os solventes físicos, a vazão molar de solvente diminui em cerca de 11 à 13%. Ou seja, quanto menor a temperatura, menor será a vazão de solvente necessária. Já quando há um aumento de 10°C na temperatura de referência, nota-se que a vazão molar do solvente aumenta consideravelmente para alguns solventes, como é o caso do PC, com uma vazão cerca de 20% a mais que a vazão na temperatura de referência.

A Figura 36 ilustra os dados aqui discutidos em termos da razão L/G, ou seja, a razão entre a vazão molar do solvente líquido na alimentação e a vazão molar do gás natural também na alimentação.

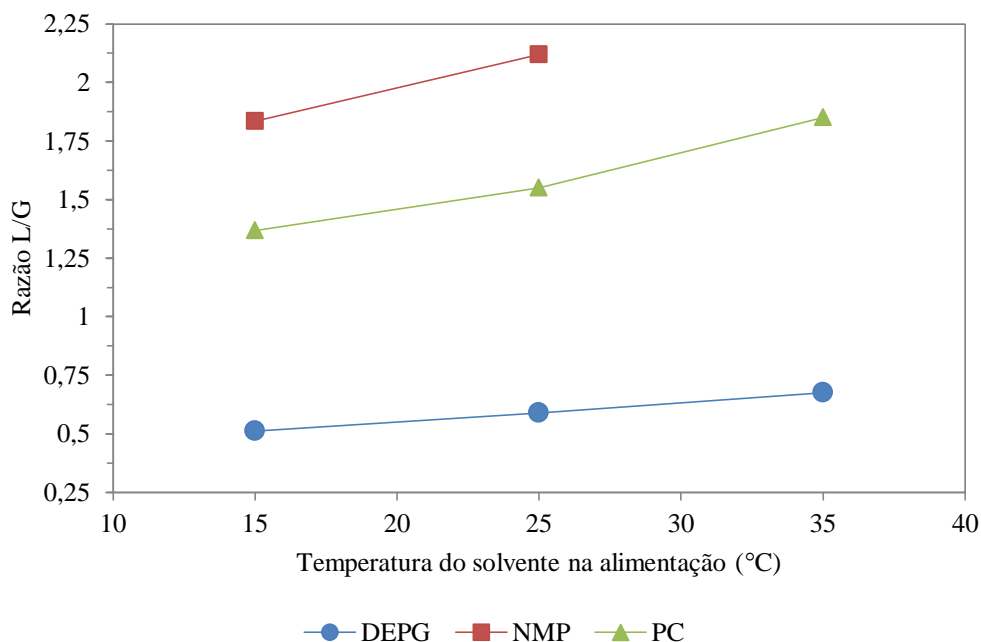


Figura 36. Razão Líquido/Gás em função da temperatura do solvente na alimentação para uma fração molar de CO_2 no gás de saída igual a 0,03.

A razão L/G expressa a razão entre a quantidade de líquido, em unidades de volume ou vazão, e quantidade de gás, ambos pertencentes ao sistema em estudo. Neste caso, o líquido refere-se à vazão de molar de solvente físico que alimenta o processo de absorção, e o gás é a mistura gasosa contaminada, o gás natural antes do tratamento (7989,8 kmol/h).

A Figura 36 confirma o que foi discutido de acordo com as Tabelas 37 e 38, ao reduzir a temperatura de 25°C para 15°C, a quantidade de solvente necessária para tratar uma vazão molar de gás igual a 7989,8 kmol/h é reduzida. Já um aumento da temperatura de 25°C para 35°C resulta no aumento do L/G, necessitando assim de mais solvente para poder tratar a mesma vazão da corrente de gás natural.

Verifica-se ainda, pela Figura 36, que mesmo alterando a temperatura, o DEPG apresentou-se como o solvente com menor razão L/G.

4.2.3.2.2 Análise de sensibilidade quanto a variação da Pressão

Para análise de sensibilidade da vazão molar de solvente na alimentação quanto a pressão de operação da coluna fixou-se a temperatura em 25°C (temperatura de referência adotada no projeto) e a pressão de operação foi variada em 10 bar para mais e para menos do valor da pressão de referência (70 bar). Obteve-se, via simulação, para as condições estabelecidas, vazões molares na alimentação dos diferentes solventes a fim de obter-se uma fração molar de CO₂ igual a 0,03. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 39.

Tabela 39. Vazões de entrada dos solventes em função da pressão de operação da coluna RPB para obtenção de uma fração molar de CO₂ igual a 0,03

Pressão (bar)	Vazões dos solventes (kmol/h)		
	DEPG	NMP	PC
60	5800,0	-	14740,0
70	4699,2	16928,9	12381,4
80	4160,0	15033,5	11212,3

De acordo com a Tabela 39 nota-se que as vazões de todos os solventes na alimentação são sensíveis a variação da pressão de operação da coluna. No entanto, ao contrário do que foi observado para a análise da temperatura, ao diminuir-se a pressão de 70 para 60 bar nota-se que a vazão de solvente necessária para o tratamento da corrente gasosa aumenta, e, em contra partida, quanto maior a pressão, a quantidade de solvente necessário para o tratamento do gás pode ser reduzida. A Tabela 40 apresenta a diferença percentual da vazão de cada solvente na alimentação com relação a vazão dos mesmos quando adotar-se a pressão de operação da coluna igual a 70 bar.

Tabela 40. Diferença percentual com relação a vazão quando a pressão de operação da coluna RPB é igual 70 bar

Pressão (bar)	DEPG	NMP	PC
60	23,4%	-	19,0%
80	-11,5%	-11,2%	-9,4%

De acordo com a Tabela 40 nota-se que, ao reduzir em 10 bar a pressão igual a 70 bar, há um aumento na vazão molar de solvente necessária para o tratamento do gás de cerca

de 19 à 23%. Já quando a pressão é aumentada em 10 bar (80 bar) há uma redução percentual de cerca de 10% para as vazões molares de alimentação de todos os solventes. Ou seja, reduzir a pressão de referência em 10 bar acarreta em uma diferença percentual equivalente ao dobro da diferença encontrada para uma pressão superior a pressão de referência em 10 bar.

A Figura 37 apresenta ilustra os dados discutidos para variação da pressão em termos da razão L/G.

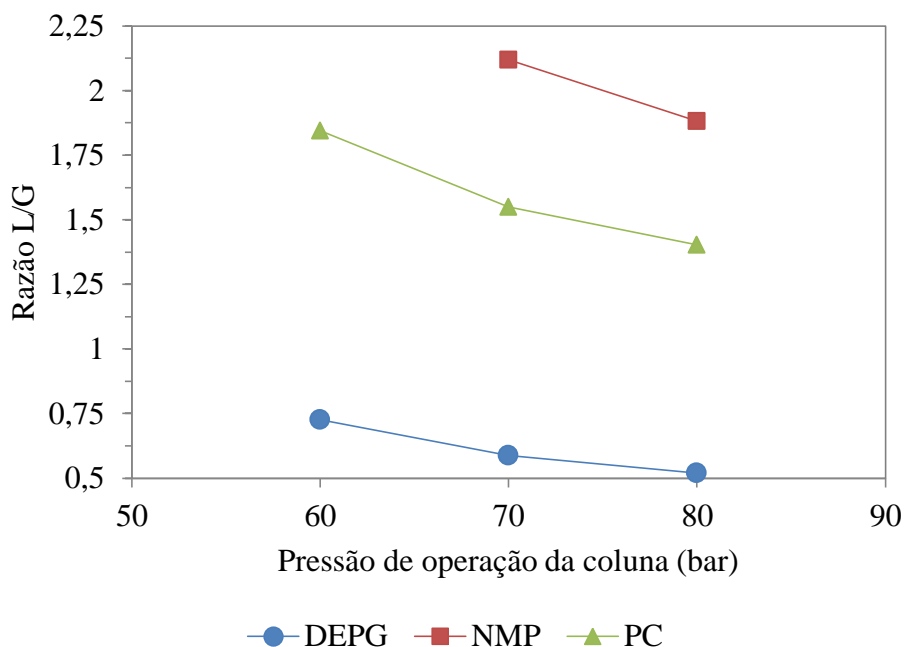


Figura 37. Razão Líquido/Gás em função da pressão de operação da coluna para uma fração molar de CO₂ no gás de saída igual a 0,03

Analisando a Figura 37 nota-se o comportamento semelhante para todos os solventes quanto a razão L/G em função da variação da pressão no interior da coluna RPB. Para todos os solventes foi observado que, quanto maior a pressão menor será a razão L/G. Observa-se também que, mesmo com a variação da pressão de operação, o solvente DEPG permanece sendo o solvente com a menor razão L/G. Ou seja, este solvente apresenta uma maior solubilidade do dióxido de carbono com relação aos demais solventes dentro da faixa de pressão estudada

4.2.3.3 Conclusões quanto às análises de sensibilidade para os diferentes solventes

O estudo feito para análise de sensibilidade teve o objetivo de verificar a sensibilidade da fração de CO₂ no gás tratado para variações na temperatura da alimentação

do solvente e na pressão do processo, assim como a sensibilidade da razão L/G para variações desses mesmos parâmetros termodinâmicos. Em todos os casos avaliados pôde-se notar o mesmo comportamento para os dois tipos de análise efetuados.

Adotando o DEPG, PC ou NMP como solventes para captura de dióxido de carbono num processo de absorção física em uma RPB, a fração molar de CO₂ no gás de saída e a razão L/G são sensíveis à variação dos parâmetros avaliados: temperatura do solvente na alimentação e pressão da coluna. Tanto para fração molar de CO₂ no gás de saída do processo quanto para razão L/G, a relação é diretamente proporcional com a temperatura e inversamente proporcional para com a pressão.

Esses comportamentos eram esperados, pois, apesar de uma RPB possuir uma configuração diferente das colunas de absorção convencionais, o que foi avaliado neste estudo – os comportamentos da fração molar de CO₂ no gás tratado e da razão L/G quando há variação da temperatura e pressão do processo – independe da configuração estrutural do equipamento. Desta forma, pode-se concluir também que as correlações para os cálculos dos coeficientes volumétricos de transferência de massa deste trabalho utilizadas para adaptar o simulador Aspen Plus® para simulação de uma RPB, prediz dados que condizem com o comportamento que se é esperado de acordo com a literatura.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Por meio da revisão da literatura verificou-se que a tecnologia Hígee tem ganhado visibilidade dentro da engenharia química, principalmente no que se refere ao uso como equipamento absorvedor em processos de captura de dióxido de carbono. Constatou-se que os trabalhos existentes na literatura aberta, até então, exploram o uso de solventes químicos para esta finalidade. Assim, o presente projeto vem a ser um estudo inicial do potencial do uso de solventes físicos no processo de captura de dióxido de carbono em colunas do tipo RPB.

O simulador comercial Aspen Plus®, apesar de não possuir blocos de simulação voltados a equipamentos da tecnologia Hígee, pode ser utilizado para o estudo computacional do sistema em questão, se realizada uma adaptação do simulador por meio da inserção de sub-rotinas voltadas ao cálculo dos coeficientes volumétricos de transferência de massa. Nestas sub-rotinas são escritas correlações que têm a finalidade de substituir as correlações presentes no simulador tendo em vista que estas foram obtidas para colunas convencionais, enquanto que as novas correlações foram determinadas de acordo com as características de uma coluna de recheio rotativo. Não existem na literatura muitas correlações para os cálculos de transferência de massa para uma coluna do tipo RPB, e as que são encontradas na literatura não podem ser utilizadas para modelagem de qualquer sistema. Foram adotadas então as correlações de Chen et al. (2006) e Chen (2011) por terem sido obtidas a partir de sistemas similares aos estudados no presente projeto.

A adaptação do simulador não é o único passo importante a ser executado antes de simular um processo em uma coluna do tipo RPB. Como o presente projeto teve por objetivo avaliar o uso de três solventes diferentes, foi necessário então realizar um estudo termodinâmico para verificar quais modelos poderiam ser adotados para os respectivos sistemas. Verificou-se que para cada solvente adotado os modelos termodinâmicos indicados para simulação do sistema a uma pressão de 70 bar seriam: DEPG – PC-SAFT; NMP – RK-SOAVE e PC-SAFT; PC - PC-SAFT, RK-SOAVE, e PENG-ROB. Se o sistema for avaliado a pressões diferentes de 70 bar, deverá ser verificado, de acordo com os estudos realizados no item 4.1, qual modelo deverá ser empregado.

De acordo com as análises de sensibilidade para a razão L/G, observou-se que para ser obtida uma fração molar de dióxido de carbono no gás tratado igual ou inferior a 0,03, a vazão molar de DEPG necessário é significativamente inferior a vazão molar necessária dos demais solventes, mesmo com as variações de pressão e temperatura. No

entanto, apesar deste resultado demonstrar uma vantagem significativa do DEPG com relação ao NMP e PC, deverão ser feitos outros estudos para averiguar se, de fato, o DEPG pode ser considerado o solvente ideal para o processo em questão. Uma análise econômica seria importante.

Verificou-se também que, para todos os sistemas, a fração molar de CO_2 no gás de saída do processo de adoçamento e a razão L/G são variáveis de processo sensíveis à mudanças na pressão da coluna e na temperatura de alimentação do solvente. De modo que a fração molar de CO_2 no gás de saída e a razão L/G apresentam relação diretamente proporcional para com a temperatura, e inversamente proporcional para com a pressão.

Por fim, têm-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- I. Obtenção de dados de equilíbrio para os pares binários DEPG/C2, DEPG/C3, DEPG/C4, PC/C2, PC/C3, PC/C4, NMP/C1, NMP/C3, e NMP/C4, como também para pares formados pelos solventes estudados (DEPG, PC, e NMP) e outros componentes do gás natural advindo dos poços de exploração dos campos do pré-sal;
- II. Fazer um estudo para verificar a condição ótima de operação do processo de captura de dióxido de carbono em uma RPB para cada solvente físico estudado;
- III. A partir do trabalho proposto no item II, realizar uma avaliação energética e econômica com o intuito de definir qual solvente seria considerado ideal para o processo em questão;
- IV. Fazer um estudo comparativo entre o processo de absorção física para captura de dióxido de carbono numa coluna do tipo RPB e em um equipamento de membranas;
- V. Estudar a adoção de uma coluna do tipo RPB para o processo de recuperação do solvente após o processo de absorção física empregado no adoçamento do gás natural;
- VI. Modelagem da coluna do tipo RPB utilizando a ferramenta *Aspen Costum Modeler*.

REFERÊNCIAS

- ABREU, P. L.; MARTINEZ, J. A. **Gás natural – O combustível do novo milênio**. Plural Comunicação, p. 9-70, 1999.
- AGARWAL, L.; PAVANI, V.; RAO, D. P.; KAISTHA, N. **Process intensification in HIGEE absorption and distillation: Design procedure and applications**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 49, n. 20, p. 10046–10058, 2010.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP N° 16, DE 17.6.2008 - DOU 18.6.2008**. 2010.
- ARAÚJO, O. Q. F; REIS, A. C.; MEDEIROS, J. L.; NASCIMENTO, J. F.; GRAVA, W. M.; MUSSE, A. P. S. **Comparative analysis of separation technologies for processing carbon dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields**. Journal of Cleaner Production, p. 1–11, 2016.
- BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. **Natural gas processing with membranes: An overview**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 47, n. 7, p. 2109–2121, 2008.
- BALDEA, M. **From process integration to process intensification**. Computers and Chemical Engineering, v. 81, p. 104–114, 2015.
- BERNARDES, J. A. F. **Simulação e dimensionamento de uma coluna de absorção não convencional para captação de CO₂**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2018. 216 p. Dissertação de Mestrado.
- BILLET, R; SCHULTES, M. **Predicting Mass Transfer in Packed Columns**. Chem. Eng. Technol., v 16, p 1 - 9, 1993.
- BRAVO, J. L.; FAIR, J. R. **Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns**. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v 21, p 162 – 170, 1982.
- BUCKLIN, R.; SCHENDEL, R. **Comparison of Fluor Solvent and Selexol Processes**. Energy Progress, v. 4, n. 3, p. 137–142, 1984.
- CHEN, Y. **Correlations of Mass Transfer Coefficients in a Rotating Packed Bed**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, p. 1778–1785, 2011.
- CHEN, Y.; CHANG, C.; HUANG, Y. **Method of Increasing Transesterification of Oils**. U.S. Patent, 0171889, 2008

- CHEN, Y. S.; LIN, F. Y.; LIN, C. C.; TAI, C.Y. D.; LIU, H. S. **Packing characteristics for mass transfer in a rotating packed bed**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 45, n. 20, p. 6846–6853, 2006.
- CHENG, H. H.; TAN, C. S. **Reduction of CO₂ concentration in a zinc/air battery by absorption in a rotating packed bed**. Journal of Power Sources, v. 162, p. 1431–1436, 2006.
- CHENG, H. H.; TAN, C. S. **Removal of CO₂ from indoor air by alkanolamine in a rotating packed bed**. Separation and Purification Technology, v. 82, n. 1, p. 156–166, 2011.
- COELHO, A. de M. **Simulação e Otimização dos processos de adoçamento e desidratação de gás natural**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007. 194 p. Tese de Doutorado.
- COPPE/UFRJ. **Corrida para o mar - Os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal**. Rio de Janeiro, 2009.
- CHRISTANTE, L. **Pré-sal: Desafios científicos e ambientais**. Journal of Unespciência, p. 26–31, 2009.
- DIAMANTONIS, N. I.; BOULOUGOURIS, G. C.; MANSOOR, E.; TSANGARIS, D. M.; ECONOMOU, I. G. **Evaluation of Cubic, SAFT, and PC-SAFT Equations of State for the Vapor – Liquid Equilibrium Modeling of CO₂ Mixtures with Other Gases**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, p. 3933–3942, 2013.
- DORTMUNDT, D.; DOSHI, K. **Recent Developments in CO₂ Removal Membrane Technology**. UOP LLP, 32 p, 1999.
- DYMENT, J.; WATANASIRI, S.; RUMYANTSEVA, I. **Acid Gas Cleaning using Amine Solvents: Validation with Experimental and Plant Data**. Aspen Technology Inc., 2015.
- FIGLIOLINI, M.; HEDLUND, K. F. S.; GRAEPIN, C.; SILVA, T. C. N.; AZEVEDO, F. C. G. DE; KEMERICH, P. D. DA C. **Gás Natural: Potencialidades De Utilização No Brasil**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 10, n. 10, p. 2251–2265, 2013.
- GONZA, I. **Separation Process**. 2000. Cap. 6: INTENSIFICATION OF SEPARATION PROCESSES, p. 187 – 213.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. **Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains**. Fluid Phase

- Equilibria, v. 168, p. 183–199, 2000.
- HANLEY, B.; CHEN, C. C. **New Mass-Transfer Correlations for Packed Towers**. AIChE Journal, v 58, p 132 – 152, 2012.
- HENNI, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMA, A. **Solubility study of methane and ethane in promising physical solvents for natural gas sweetening operations**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 51, n. 1, p. 64–67, 2006.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. **PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC**. Fluid Phase Equilibria, v. 70, p. 251–265, 1991.
- JASSIM, M. S.; ROCHELLE, G.; EIMER, D.; RAMSHAW, C. **Carbon Dioxide Absorption and Desorption in Aqueous Monoethanolamine Solutions in a Rotating Packed Bed**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 46, n. 9, p. 2823–2833, 2007.
- JOEL, A. S.; WANG, M.; RAMSHAW, C. **Modeling and simulation of intensified absorber for post-combustion CO₂ capture using different mass transfer correlations**. Applied Thermal Engineering, v. 74, p. 47–53, 2015.
- JOU, F. Y.; MATHER, A. E.; SCHMIDT, K. A. G. **Solubility of Methane in Propylene Carbonate**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 60, n. 4, p. 1010–1013, 2015.
- KANG, J. L.; WONG, D. S. H.; JANG, S. S.; TAN, C. S. **A comparison between packed beds and rotating packed beds for CO₂ capture using monoethanolamine and dilute aqueous ammonia solutions**. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 46, p. 228–239, 2016.
- KOHL, A.; NIELSEN, R. **Gas Purification**. 3 ed, 1989. Cap. 14: Physical Solvents for Acid Gas Removal, p. 1187 – 1237.
- KELLEHER, T.; FAIR, J. R. **Distillation Studies in a High-Gravity Contactor**. Ind. Eng. Chem. Res, v. 35, n. 1, p. 4646–4655, 1996.
- KESKES, E.; ADJIMAN, C.; GALINDO, A.; JACKSON, G. **A Physical Absorption Process for the Capture of CO₂ from CO₂-Rich Natural Gas Streams**. Chemical Engineering Department, Imperial College London, 2006.
- KORPYŚ, M.; WÓJCIK, J.; SYNOWIEC, P. M. **Methods for sweetening natural and shale gas**. X Conference Chances and possibilities of chemical industry in EU, 2014.
- LIN, C.C., LIU, W.T., TAN, C.S. **Removal of carbon dioxide by absorption in a rotating packed bed**. Ind. Eng. Chem. v 42, p 2381–2386. 2003.

- LIU, H.; LIN, C.; WU, S.; HSU, H. **Characteristics of a Rotating Packed Bed**. v. 5885, n. 96, p. 3590–3596, 1996.
- MADDOX, R. N. **Gas Conditioning and Processing - Volume 4: Gas and Liquid Sweetening**. Oklahoma: Campbell Petroleum Series, 1982, 370 p.
- MAIA, J. L. P. **Separação e captura do dióxido de carbono em instalações marítimas de produção de petróleo**. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007. 179 p. Tese de Doutorado.
- MANNING, F. S.; THOMPSON, R. F. **Oilfield processing of petroleum**. Tulsa: Pennwell Books, v1, 1991.
- MANTOR, P. D.; ABIB, O.; SONG, K. Y.; KOBAYASHI, R. **Solubility of Carbon Dioxide in Propylene Carbonate at Elevated Pressures and Higher than Ambient Temperatures**. J. Chem. Eng., v. 27, n. 1, p. 243–245, 1982.
- MEDEIROS, J. L.; NAKAO, A.; GRAVA, W. M.; NASCIMENTO, J. F.; ARAUJO, O. Q. F.; NAKAO, A. **Simulation of an Offshore Natural Gas Purification Process for CO₂ Removal with Gas – Liquid Contactors Employing Aqueous Solutions of Ethanolamines**. 11th International Symposium on Process Systems Engineering, p 795-799, 2012
- MICHELSSEN M. L. **A Method for Incorporating Excess Gibbs Energy Models in Equations of State**. Fluid Phase Equilibria 60: 47, 1990.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural - JAN/FEV 2010, Nº 1**. 2010.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural**. 49 ed. 2016.
- MOKHATAB, S.; POE, W. A. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing**. 2 ed. 2012a. Cap. 1: Natural Gas Fundamentals, p. 1–42.
- MOKHATAB, S.; POE, W. A. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing**. 2 ed. 2012b. Cap. 2: Natural Gas Sweetening, 253–290.
- MONDAL, A.; PRAMANIK, A.; BHOWAL, A.; DATTA, S. **Distillation studies in rotating packed bed with split packing**. Chemical Engineering Research and Design, v. 90, n. 4, p. 453–457, 2012.
- MONIZ, E. J.; JACOBY, H. D.; MEGGS, A. J. M. **The Future of Natural Gas: An Interdisciplinary MIT Study**. MIT Energy Initiative, p. 170, 2011.
- MUTELET, F.; JAUBERT, J. N. **A group contribution method to predict the binary interaction parameters (k_{ij}) of CO₂ + hydrocarbon mixtures**. Ninth Meeting

- on Supercritical Fluids, 2004.
- ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, Y. **Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns**. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 1, n. 1, p. 56–62, 1968.
- PARRISH, R. W.; KIDNAY, A. J. **Fundamentals of Natural Gas Processing**. 2006. Cap. 5: Gas Treating, p 91 – 132.
- PENG, D.; ROBINSON, D. B. **A New Two-Constant Equation of State**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.
- PRADA, R. J. **Estudo de colunas de destilação de alta eficiência: HIGEE**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2012. 130 p. Dissertação de Mestrado.
- PRIVAT, R.; JAUBERT, J. N. **Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization**. 1 ed. 2012. Cap. 5: Thermodynamic Models for the Prediction of Petroleum Fluid Phase Behavior, p 71 – 106.
- RAJAN, S.; KUMAR, M.; ANSARI, M. J.; RAO, D. P.; KAISTHA, N. **Limiting gas liquid flows and mass transfer in a novel rotating packed bed (HIGEE)**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 2, p. 986–997, 2011.
- RAJASINGAM, R.; LIOE, L.; PHAM, Q. T.; LUCIEN, F. P. **Solubility of carbon dioxide in dimethylsulfoxide and N-methyl-2- pyrrolidone at elevated pressure**. Journal of Supercritical Fluids, v. 31, n. 3, p. 227–234, 2004.
- RAMSHAW 1981: C. Ramshaw, R. H. Mallinson. **Mass transfer process**, U.S. Patent, 4,283,255, 1981.
- RANGAIAH, G. P. **Chemical Process Retrofitting and Revamping: Techniques and Applications**. John Wiley & Sons, 2016.
- RAYER, A. V.; HENNI, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. **High pressure physical solubility of carbon dioxide (CO₂) in mixed polyethylene glycol dimethyl ethers (Genosorb 1753)**. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 90, n. 3, p. 576–583, 2012.
- REDDY, K. J.; GUPTA, A.; RAO, D. P.; RAMA, O. P. **Process intensification in a HIGEE with split packing**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 45, n. 12, p. 4270–4277, 2006.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. **On the thermodynamics of solutions: An equation of state. Fugacity of gaseous solutions**. Chemical Reviews, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.
- SEADER, J. D.; SEIDER, W. D.; LEWIN, D. R.; BOULLE, L.; RYCROF, A. **Separation**

- Process Principles.** Wiley, 2006, 821 p.
- SOAVE, G. **Equilibrium Constants From a Modified Redlich-Kowng Equation of State.** Chemical Engineering Science, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.
- SOUSA, E. F. **GÁS NATURAL: ENERGIA, MEIO-AMBIENTE, DESENVOLVIMENTO E EXTERNALIDADES.** Revista Brasileira de Energia, v. 18, p. 89–100, 2012.
- SUDHOFF, D.; LEIMBRINK, M.; SCHLEINITZ, M.; GÖRAK, A.; LUTZE, P. **Modelling, design and flexibility analysis of rotating packed beds for distillation.** Chemical Engineering Research and Design, v. 94, p. 72–89, 2015.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** 2 ed. Rio de Janeiro: Petrobras, 2004.
- TRENT, D. L. **Re-Engineering the Chemical Processing Plant.** 1 ed., 2004. Cap. 2: Chemical Processing in High-Gravity Fields. p. 33–69.
- TOTAL FINA ELF. **Oil and gas processing plant design and operation training course - Gas Sweetening Processes.** 2002.
- TUNG, H. H.; MAH, R. S. H.; **Modeling liquid mass-transfer in HIGEE separation process.** Chem. Eng. Commun., v 39, p 147–153, 1985.
- UNION GAS LIMITED. **Chemical Composition of Natural Gas.** Disponível em: <
<https://www.uniongas.com/about-us/about-natural-gas/Chemical-Composition-of-Natural-Gas>> Acesso em: 10 de Outubro de 2017.
- YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. **A review of CO₂ capture by absorption and adsorption.** Aerosol and Air Quality Research, v. 12, n. 5, p. 745–769, 2012.
- ZENG, Q.; GUO, Y.; NIU, Z.; LIN, W. **The absorption rate of CO₂ by aqueous ammonia in a packed column.** Fuel Processing Technology, v. 108, p. 76–81, 2013.
- ZHANG, H. Y.; WANG, R.; LIANG, D. T.; TAY, J. H. **Modeling and experimental study of CO₂ absorption in a hollow fiber membrane contactor.** Journal of Membrane Science, v. 279, n. 1-2, p. 301–310, 2006.
- ZHAO, H.; SHAO, L.; CHEN, J. F. **High-gravity process intensification technology and application.** Chemical Engineering Journal, v. 156, n. 3, p. 588–593, 2010.

APÊNDICE A

Subrotina implementada no simulador comercial Aspen Plus® para execuções de simulações de colunas do tipo RPB:

```

SUBROUTINE USRMTRFC (KSTG, NCOMPS, IDX, NBOPST, KPDIAG,
1 XCOMPB, FRATEL, YCOMPB, FRATEV, PRESS,
2 TLIQ, TVAP, AVMWLI, AVMWVA, VISCML,
3 DENMXL, SIGMAL, VISC MV, DENMXV, AREAIF,
4 PREK, EXPKD, COLTYP, USRCOR, TWRARA,
5 COLDIA, HTPACK, PACSIZ, SPAREA, CSIGMA,
6 PFACT, PKPRMS, VOIDFR, IPAKAR, IPTYPE,
7 IVENDR, IPMAT, IPSIZE, WEIRHT, DCAREA,
8 ARAACT, FLOPTH, NPASS, WEIRL, IFMETH,
9 SYSFAC, HOLEAR, ITTYPE, TRASPC, PITCH,
A IPHASE, NINT, INT, NREAL, REAL)
IMPLICIT NONE
INTEGER KSTG, NCOMPS, IDX(NCOMPS), NBOPST(6), KPDIAG,
+ COLTYP, USRCOR, IPAKAR, IPTYPE, IVENDR, IPMAT, IPSIZE,
+ NPASS, IFMETH, ITTYPE, NINT, INT(NINT), IPHASE, NREAL
REAL*8 XCOMPB(NCOMPS), FRATEL, YCOMPB(NCOMPS), FRATEV,
+ PRESS, TLIQ, TVAP, AVMWLI, AVMWVA, VISCML, DENMXL,
+ SIGMAL, VISC MV, DENMXV, AREAIF, PREK, EXPKD,
+ TWRARA, COLDIA, HTPACK, PACSIZ, SPAREA, CSIGMA,
+ PFACT, PKPRMS(20), VOIDFR, WEIRHT, DCAREA, ARAACT,
+ FLOPTH, WEIRL, SYSFAC, HOLEAR, TRASPC, PITCH,
+ REAL(NREAL)
C*****
C LICENSED MATERIAL. PROPERTY OF ASPEN TECHNOLOGY, INC. TO BE
C TREATED AS ASPEN TECH PROPRIETARY INFORMATION UNDER THE TERMS
C OF THE ASPEN PLUS SUBSCRIPTION AGREEMENT.
C*****
C-----
C COPYRIGHT (C) 2004
C ASPEN TECHNOLOGY, INC.
C CAMBRIDGE, MA
C-----
C DESCRIPTION: User provided RateSep routine to calculate the
C liquid (IPHASE=0) and vapor (IPHASE=1) binary mass
C transfer coefficient parameters (PREK, EXPKD).
C
C VARIABLES IN ARGUMENT LIST
C


| VARIABLE | I/O | TYPE | DIMENSION | DESCRIPTION AND RANGE                        |
|----------|-----|------|-----------|----------------------------------------------|
| KSTG     | I   | I    | -         | SEGMENT NUMBER                               |
| NCOMPS   | I   | I    | -         | NUMBER OF COMPONENTS                         |
| IDX      | I   | I    | NCOMPS    | COMPONENT INDEX VECTOR                       |
| NBOPST   | I   | I    | 6         | PHYSICAL PROPERTY OPTION<br>SET BEAD POINTER |
| KPDIAG   | I   | I    | -         | PHYSICAL PROPERTY<br>DIAGOSTIC CODE          |
| XCOMPB   | I   | R    | NCOMPS    | BULK LIQUID MOLE FRACTION                    |
| FRATEL   | I   | R    | -         | FLOW OF LIQUID (KMOL/SEC)                    |
| YCOMPB   | I   | R    | NCOMPS    | BULK VAPOR MOLE FRACTION                     |


```

C	FRATEV	I	R	-	FLOW OF VAPOR (KMOL/SEC)
C	PRESS	I	R	-	PRESSURE (N/SQ.M)
C	TLIQ	I	R	-	LIQUID TEMPERATURE (K)
C	TVAP	I	R	-	VAPOR TEMPERATURE (K)
C	AVMWLI	I	R	-	AVERAGE MOLECULAR WEIGHT
C					OF LIQUID MIXTURE
C					(KG/KMOL)
C	AVMWVA	I	R	-	AVERAGE MOLECULAR WEIGHT
C					OF VAPOR MIXTURE (KG/KMOL)
C	VISCML	I	R	-	VISCOSITY OF LIQUID
C					(N-SEC/SQ.M)
C	DENMXL	I	R	-	DENSITY OF LIQUID MIXTURE
C					(KMOL/CU.M)
C	SIGMAL	I	R	-	SURFACE TENSION OF LIQUID
C					(N/M)
C	VISCMV	I	R	-	VISCOSITY OF VAPOR MIXTURE
C					(N-SEC/SQ.M)
C	DENMXV	I	R	-	DENSITY OF VAPOR MIXTURE
C					(KMOL/CU.M)
C	AREAIF	I	R	-	INTERFACIAL AREA
C					(SEE NOTE-1 BELOW)
C	PREK	O	R	-	BINARY MASS TRANSFER =
C	EXPRKD	O	R	-	PREK*DIFFUSIVITY**EXPKD
C					(SEE NOTE-2 BELOW)
C	COLTYP	I	I	-	TYPE OF COLUMN
C					1 = PACKED
C					2 = TRAY
C	USRCOR	I	I	-	CALCULATION METHOD (I.E.
C					CHOICE OF USER CORRELATION)
C					1 = USER1
C					2 = USER2
C					3 = USER3
C					4 = USER4
C	TWRARA	I	R	-	CROSS-SECTIONAL AREA OF
C					TOWER (SQ.M)
C	COLDIA	I	R	-	COLUMN DIAMETER (M)
C	HTPACK	I	R	-	HEIGHT OF PACKING IN THE
C					SEGMENT (M)
C	PACsiz	I	R	-	SIZE OF PACKING (M)
C	SPAREA	I	R	-	SPECIFIC SURFACE AREA OF
C					PACKING (SQ.M/CU.M)
C	CSIGMA	I	R	-	CRITICAL SURFACE TENSION
C					OF PACKING MATERIAL (N/M)
C	PFACT	I	R	-	PACKING FACTOR (1/M)
C	PKPRMS	I	R	20	PACKING PARAMETERS
C					PKPRMS(1) = STICHLMAIR CONSTANT C1
C					PKPRMS(2) = STICHLMAIR CONSTANT C2
C					PKPRMS(3) = STICHLMAIR CONSTANT C3
C					PKPRMS(4) = CL IN BILLET 93
C					PKPRMS(5) = CV IN BILLET 93
C					PKPRMS(6) = B IN BRf 85
C					PKPRMS(7) = S IN BRf 85
C					PKPRMS(8) = H IN BRf 85
C					PKPRMS(9) = Fse IN BRf 92
C					PKPRMS(10) = CE IN BRf 92
C					PKPRMS(11) = THETA IN BRf 92

C	VOIDFR	I	R	-	VOID FRACTION OF PACKING
C	IPAKAR	I	I	-	PACKING ARRANGEMENT
C					1 = RANDOM
C					2 = STRUCTURED
C	IPTYPE	I	I	-	PACKING TYPE
C					See IPTYPE in packsrf
C	IVENDR	I	I	-	PACKING VENDOR CODE
C	IPMAT	I	I	-	PACKING MATERIAL CODE
C	IPSIZE	I	I	-	PACKING SIZE CODE
C	WEIRHT	I	R	-	AVERAGE WEIR HEIGHT (M)
C	DCAREA	I	R	-	TOTAL AREA OF DOWNCOMER
C					ON TRAY (SQ.M)
C	ARAACT	I	R	-	TOTAL ACTIVE AREA AVAILABLE
C					ON TRAY (SQ.M)
C	FLOPTH	I	R	-	AVERAGE FLOWPATH LENGTH (M)
C	NPASS	I	I	-	NUMBER OF TRAY PASSES
C	WEIRL	I	R	-	AVERAGE WEIRH LENGTH (M)
C	IFMETH	I	I	-	FLOODING CALCULATION
C					METHOD; REQUIRED FOR SIEVE
C					TRAY
C	SYSFAC	I	R	-	SYSTEM FACTOR; REQUIRED FOR
C					SIEVE TRAY
C	HOLEAR	I	R	-	HOLE AREA/ACTIVE AREA; REQUIRED
C					FOR SIEVE TRAY
C	ITTYPE	I	I	-	TRAY TYPE
C					1 - BUBBLE CAPS
C					2 - SIEVE
C					3 - GLITSCH BALLAST
C					4 - KOCH FLEXITRAY
C					5 - NUTTER FLOAT VALVE
C	TRASPC	I	R	-	TRAY SPACING (M)
C	PITCH	I	R	-	SIEVE TRAY HOLE PITCH (M)
C	IPHASE	I	I	-	PHASE QUALIFIER
C					0 = LIQUID
C					1 = VAPOR
C	NINT	I	I	-	Size of INT
C	INT	I/O	I	NINT	User correlation INT array
C	NREAL	I	I	-	Size of REAL
C	REAL	I/O	I	NREAL	User correlation REAL array

NOTE-1:

SPECIFIC INTERFACIAL AREA "AREAIF" HAS THE FOLLOWING UNITS.
 FOR PACKED COLUMNS, THE UNITS IS "SQ.M/CU.M OF PACKING"
 FOR TRAY COLUMNS, THE UNITS IS "SQ.M/SQ.M ACTIVE TRAY
 AREA"

NOTE-2:

BINMTP = PREK * DIFFUSIVITY**EXPKD
 BINARY MASS TRANSFER COEFFICIENTS "BINMTP" HAVE UNITS (KMOL/SEC)
 DIFFUSIVITY HAVE UNITS (SQ.M/SEC)
 BINMTP HAS MOLAR DENSITY AND INTERFACIAL AREA INCLUDED

Declare local variables used in the user correlations:

REAL*8 RS_BennettHL

```

REAL*8 RS_BennettA
REAL*8 RS_BennettC
REAL*8 ScLB, ScVB, rhoLms, rhoVms, ReLPrm,
+      dTemp, uL, uV, Fs, QL,
+      C, alphae, hL, ShLB, ReVPrm,
+      raioi, raioe, raios, rpm, pi, SIGMAW,
+      SPAREA2, psi, Dp, Vi, Vo, Vt, RaioMed, VeloAng,
+      AcelePrm, L, GrLPrm, WeLPrm, G, GrVPrm
C
C      Instead of computing BINMTP from diffusivity as in RATEFRAC
C      compute PREK and EXPKD for RateSep
C
C      Inner radio of the packing, m
C      raioi = 0.12
C      Outer radio of the packing , m
C      raioe = 0.24
C      Housing radio, m (Aproximação segundo Agarwal)
C      raios = raioe*1.5
C      Rotation velocity, rpm
C      rpm = 1000
C      pi = 3.1416D0
C      Mass density of the liquid and vapor phases, kg/m^3
C      rhoVms = DENMXV * AVMWVA
C      rhoLms = DENMXL * AVMWLI
C      Surface tension of water at 25°C, Kg/(s^2)
C      SIGMAW = 0.072
C      Surface area of the particles of filling with 2mm of diameter
C      per unit of volume of the particle, 1/m
C      SPAREA2 = 3000
C      Sphericity of the packing
C      psi = 1
C      Effective diameter of the packing, m
C      Dp = 6D0*(1D0-VOIDFR)/ (SPAREA * psi)
C      Equivalent volume to the inner radius of the packing, m^3
C      Vi = pi* (raioi)**2D0 * COLDIA
C      Equivalent volume to the space between the outer radius of the
C      packing and the column housing, m^3
C      Vo = pi*((raios)**2D0 - (raioe)**2D0)* COLDIA
C      Total RPB Volume, m^3
C      Vt = pi* (raios)**2D0 * COLDIA
C      Avarege Radio, m
C      RaioMed = (((raioi**2D0) + (raioe**2D0))/2)**0.5D0
C      Angular Velocity
C      VeloAng = rpm*2*pi/60D0
C      Angular Acceleration
C      AcelePrm = RaioMed * VeloAng**2D0
C
C
C      IF (COLTYP .EQ. 1) THEN
C
C**** PACKED COLUMN
C
C      IF (USRCOR .EQ. 1) THEN
C
C      IF (IPHASE.EQ.0) THEN
C

```

```

C          LIQUID PHASE
C
C          User subroutine example for rotating packed bed: Chen
C          et al., 2006.
C          (CHEN, Y.-S. et al. "Packing Characteristics for Mass
C          Transfer in a Rotating Packed Bed."
C          Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, n.
C          20, p. 6846-6853, 2006.)
C
C          Mass Flow, kg/(m^2*s)
C          L = FRATEL * AVMWLI / (2* pi * RaioMed * COLDIA)
C
C          Reynolds Number of the LIQUID phase
C          ReLPrm = L / (SPAREA * VISCML)
C
C          Grashof Number do the LIQUID phase
C          GrLPrm = (Dp**3D0 * AcelePrm * rhoLms**2D0) /
+              (VISCML**2)
C
C          Weber Number of the LIQUID phase
C          WeLPrm = L**2D0 / (rhoLms * SPAREA * SIGMAL )
C
C          COMPOSITION INDEPENDENT PART OF SCHMIDT NUMBER
C          ScLB = VISCML / rhoLms
C
C          dTemp = 0.35 * ReLPrm**0.17 * GrLPrm**0.3 * WeLPrm**0.3
+              * (SPAREA/SPAREA2)** (-0.5)* (CSIGMA/SIGMAW)**0.14
+              * (1 - 0.93 * Vo/Vt - 1.13 * Vi/Vt)**(-1) *
+              * SPAREA/Dp * DSQRT (ScLB)
C
C          CONVERT K FROM M/S TO KMOL/S
C          dTemp = dTemp * (2 * pi * RaioMed * COLDIA)
+              * HTPACK * DENMXL
C
C          PREK = dTemp
C          EXPKD = 0.5D0
C
C      ELSE
C
C          VAPOR PHASE
C
C          User subroutine example for rotating packed bed: Chen
C          et al., 2006.
C          (CHEN, Y.-S. "Correlations of Mass Transfer
C          Coefficients in a Rotating Packed Bed."
C          Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50,
C          p. 1778-1785, 2011.)
C
C          Vapor mass flow, kg/(m^2*s)
C          G = FRATEV * AVMWVA / (2* pi * RaioMed * COLDIA)
C
C          Reynalds Number of the VAPOR phase
C          ReVPrm = G / (SPAREA * VISCML)
C
C          Liquid Mass Flow, kg/(m^2*s)
C          L = FRATEL * AVMWLI / (2* pi * RaioMed * COLDIA)

```

```

C      Avarege Reynalnds Number of the LIQUID phase
      ReLPrm = L / (SPAREA * VISCML)

C      Grashof Number of the VAPOR phase
      GrVPrm = (Dp**3D0 * AcelePrm * rhoVms**2D0) /
+             (VISCML**2)

C      Weber Number of the LIQUID phase
      WeLPrm = L**2D0 / (rhoLms * SPAREA * SIGNAL )

C      dTemp = 0.023 * ReVPrm**1.13 * ReLPrm**0.14
+             * GrVPrm**0.31
+             * WeLPrm**0.07 * (SPAREA/SPAREA2)**1.4
+             * (1 - 0.9* Vo/Vt)**(-1) * (SPAREA**2D0)

C      CONVERT K FROM M/S TO KMOL/S
      dTemp = dTemp * (2 * pi * RaioMed * COLDIA)
+             * HTPACK * DENMXV

C      PREK = dTemp
      EXPKD = 1D0

C      END IF
C      END OF IF (IPHASE)

C      END IF
C      END OF IF (USRCOR)

C      ELSE IF (COLTYP .EQ. 2) THEN
C      C**** TRAY COLUMN
C      IF (USRCOR .EQ. 1) THEN
C      user subroutine example for tray column: AIChE 58
C      AIChE, Bubble Tray Design Manual: Prediction of
Fractionation
C      Efficiency, New York, 1958
C      For bubble cap, valve, and sieve trays
C      IF (IPHASE.EQ.0) THEN
C      Liquid phase
C      rhoVms = DENMXV * AVMWVA
      rhoLms = DENMXL * AVMWLI
      uV = FRATEV /DENMXV /ARAAC
      Fs = uV * DSQRT(rhoVms)
      C = 0.5D0 + 0.438D0 * DEXP(-137.8 * WEIRHT)
      QL = FRATEL/DENMXL
      ALPHAE = DEXP(-12.55D0*(uV*DSQRT(RHOVMS/DABS(RHOLMS-
1      RHOVMS))))**0.91D0)
      hL =ALPHAE*(WEIRHT + C*(QL/WEIRL/ALPHAE)**0.67D0)

```



```

      dTemp = 19700.0D0 * (0.4D0*Fs+0.17D0) * hL
+      * ARAACT * DENMXL
C
      PREK = dTemp
      EXPKD = 0.5D0
C
      ELSE
C
      Vapor phase
C
      rhoVms = DENMXV * AVMWVA
      uV = FRATEV /DENMXV /ARAACT
      Fs = uV * DSQRT(rhoVms)
      QL = FRATEL/DENMXL
      dTemp = 0.776 + 4.57*WEIRHT - 0.238*Fs
+      + 104.8*QL/WEIRL
      dTemp = dTemp * uV * ARAACT * DENMXV
C
      COMPOSITION INDEPENDENT PART OF SCHMIDT NUMBER
      ScVB = VISCMV / rhoVms
C
      PREK = dTemp /DSQRT(ScVB)
      EXPKD = 0.5D0
      END IF
C      END OF IF (IPHASE)
C
      END IF
C      END OF IF (USRCOR)
C
      END IF
C      END OF IF (COLTYP)
C
      RETURN
      END

```

APÊNDICE B

Metodologia para execução das regressões efetuadas no simulador comercial Aspen Plus®:

- I. Dentro da interface do simulador referente a opção *Properties*, selecionar, na barra de ferramentas, o modo de corrida (*Run Mode*) *Regression*.
- II. Em seguida é necessário inserir os dados que serão utilizados para efetuar a regressão. No painel de navegação, selecionar o item *Data*, e na opção *New*, criar um novo bloco de dados experimentais para uma mistura de componentes. Conforme indicado na interface da simulação, preencher as informações necessárias nos subitens *Setup*, *Data* e *Constraints*.
- III. Após a inserção dos dados experimentais, selecionar o item *Regression* da no painel de navegação, e criar um novo bloco de cálculo para regressão. Este item é específico para obtenção de uma série de parâmetros relevantes para obtenção, por exemplo, de propriedades seja de um componente puro ou de uma mistura por meio de equações de estado.
 - a) No subitem *Setup*, indicar o modelo termodinâmico adotado para obtenção dos parâmetros no cálculo da regressão. Vale lembrar que foram feitas regressões para todos os modelos termodinâmicos (PC-SAFT, PENG-ROB e RK-SOAVE), exceto para o PSRK pelo fato deste não necessitar do parâmetro a ser obtido. Ainda em *Setup*, indicar a regressão (*Regression*) como o tipo de cálculo, e em *Data set* selecionar o bloco de dados experimentais adotado, ou seja, o bloco de dados inserido de acordo com o item II.

Data set	Weight	Consistency	Reject data	Test method	Area tolerance %
CO2+DEPG	1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Area tests	10
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		

Figura 38. Exemplo da inserção das informações no subitem *Setup*, referente ao item *Regression*

b) Em seguida, no subitem *Parameters*, indicar os parâmetros a serem obtidos via regressão. Neste trabalho buscou-se determinar as constantes que permitem o cálculo dos parâmetros de interação binários com relação a cada modelo termodinâmico, como pode ser visto na Tabela 9 no subitem 3.2.2 da dissertação (Obtenção dos parâmetros de interação binário). Deverá ser selecionado como tipo de parâmetro o *Binary Parameter*. A Tabela 41 apresenta os parâmetros binários correspondentes a cada modelo termodinâmico.

Tabela 41. Nomenclatura dos parâmetros de interação binários referentes as cada modelo termodinâmico no simulador comercial Aspen Plus®

Modelo Termodinâmico	Parâmetro
PC-SAFT	PCSKIJ
RK-SOAVE	RKSKBV
PENG-ROB	PRKBV

Em seguida, selecionar os dois componentes que irão constituir o par de componentes do parâmetro binário a ser obtido. O número de coeficientes obtidos também deve ser indicado no subitem *Parameters*, de modo que cada coluna inserida corresponde a um coeficiente (A_{ij} , B_{ij} , ou C_{ij}).

Parameters to be regressed			
Type	Binary paramete	Binary paramete	
Name	PCSKJ	PCSKJ	
Element	1	2	
Component or	DEPG	DEPG	
Group	CO2	CO2	
Usage	Regress	Regress	
Initial value			
Lower bound			
Upper bound			
Scale factor	1	1	
Set Aji = Aij	No	No	

Copy Paste Clear

Figura 39. Exemplo da inserção das informações no subitem *Parameters*, referente ao item *Regression*

- c) No subitem *Algorithm* o usuário pode indicar especificações quanto ao algoritmo do cálculo da regressão. Para o presente trabalho foram mantidas as opções padrão do simulador, como pode ser visto na Figura 40.

Algorithm options

Objective function: *Maximum-likelihood*

Algorithm: *Britt-Luecke*

Initialization method: *Deming*

Convergence tolerance: *0,0001*

☒ Perform one dimensional search ☐ Use pre-Release 8 algorithm

Maximum iterations

Initialization: *20*

Middle loop: *10*

Main algorithm: *50*

Step size

Maximum parameter adjustment: *0,1*

Numerical derivative: *0,0001*

☒ Test Stability of LLE results

Figura 40. Informações do subitem *Algorithm*, referente ao item *Regression*

- IV. Por fim, executa-se a regressão por meio da opção *Run*. E obtém-se então os parâmetros determinados via regressão dos dados experimentais.

ANEXO I

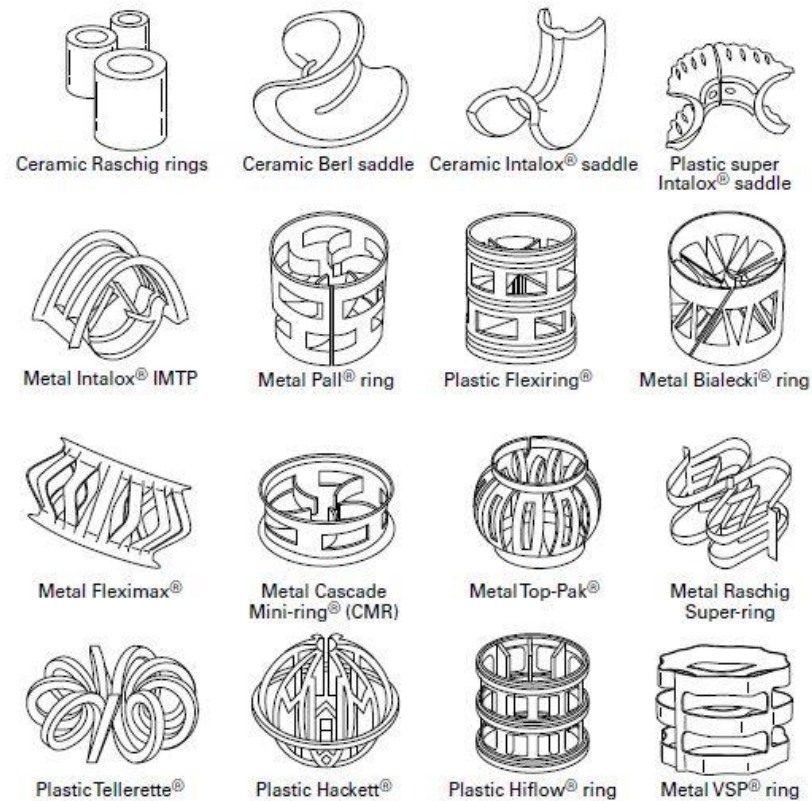


Figura 41. Tipos de recheios randômicos (Seader et al., 2006)

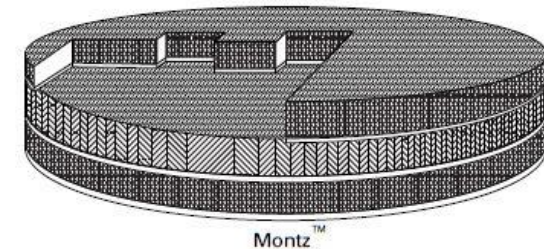
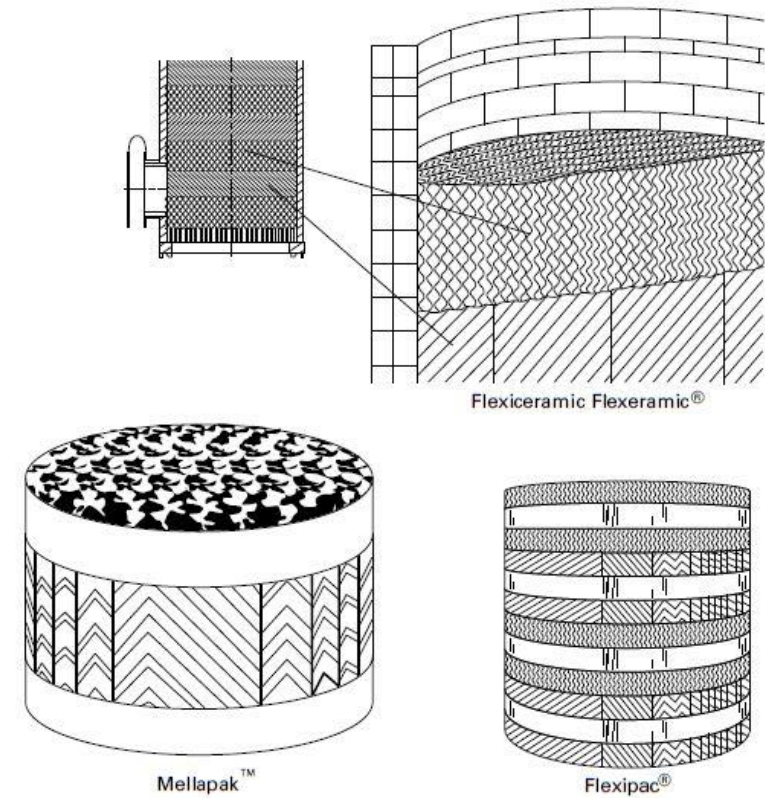


Figura 42. Tipos de recheios estruturados (Seader et al., 2006)

ANEXO II

Tabela 42. Propriedades termofísicas dos solventes DEPG, PC e NMP

Propriedades	DEPG	PC	NMP
Viscosidade à 25°C (cP)	5,8	3,0	1,65
Massa Molecular	280	102	99
Pressão de vapor à 25°C (mmHg)	0,00073	0,085	0,40
Ponto de congelamento à 760 mmHg (°C)	-28	-48	-24
Ponto de ebulição à 760 mmHg (°C)	275	240	202
Condutividade térmica (Btu/hr.ft.°F)	0,11	0,12	0,095
Solubilidade do CO ₂ à 25°C (ft ³ /U.S. gal)	0,485	0,455	0,477